

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CRISTIANO FIGUEIREDO

**OBTENÇÃO DE NANOHÍBRIDO DE LIBERAÇÃO LENTA BASEADO NA
ADSOLUBILIZAÇÃO DE 2-UNDECANONA EM MATRIZ LAMELAR DE ZINCO**

MEDIANEIRA

2025

CRISTIANO FIGUEIREDO

**OBTENÇÃO DE NANOHÍBRIDO DE LIBERAÇÃO LENTA BASEADO NA
ADSOLUBILIZAÇÃO DE 2-UNDECANONA EM MATRIZ LAMELAR DE ZINCO**

**Slow-Release Nanohybrid Based on the Adsolubilization of 2-Undecanone into
Zinc Layered Hydroxide Salt**

Trabalho de conclusão de curso de graduação,
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciado em Química da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial
para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof.^a. Dr. Ana Cristina Trindade Cursino
Coorientador: Prof.^a. Dr. Renata Mello Giona.

MEDIANEIRA

2025



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho,
para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s)
autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.
Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra
não são cobertos pela licença.

CRISTIANO FIGUEIREDO

**OBTENÇÃO DE NANOHÍBRIDO DE LIBERAÇÃO LENTA BASEADO NA
ADSOLUBILIZAÇÃO DE 2-UNDECANONA EM MATRIZ LAMELAR DE ZINCO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciado em Química pela Universidade Tecnológica
Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 04 de Dezembro de 2025

Ana Cristina Trindade Cursino
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Renata Mello Giona
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Giovana Clarice Poggere.
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Paulo Rodrigo Stival Bittencourt
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

MEDIANEIRA

2025

Dedico este trabalho primeiramente à Deus por sempre me conduzir pelo caminho do conhecimento sem jamais deixar que eu me perca da Luz. Da mesma forma ao meu pai Pedro, minha mãe Maria Elisa e os meus irmãos Pedro Marcelo e Marcos por preencherem de amor, força, carinho e alegria o meu coração assim como a minha mente.

AGRADECIMENTOS

Certamente estes parágrafos não irão atender a todas as pessoas que fizeram parte dessa importante jornada da minha vida. Portanto, desde já peço desculpas àquelas que não estão presentes entre essas palavras, mas elas podem estar certas de que fazem parte do meu pensamento, do meu carinho, de minha gratidão e estarão eternamente guardadas no meu coração.

Inicialmente quero agradecer a Deus por iluminar meu caminho nesta trajetória. A toda minha família principalmente a minha mãe por ser pilar de amor, mas também me desculpar por tê-la deixado na ausência de meus cuidados para seguir com meu sonho. Ao meu pai Pedro por ser o pilar de força e por sempre me apoiar a seguir o meu caminho mesmo que isso significasse a minha partida do lar. Agradeço também ao meu irmão Marcelo (Téu) pelo imenso amor no qual baseei minha trajetória de conquistas sempre me lembrando da minha origem e de como sou amado, este agradecimento se estende ao meu irmão Marcos pela cumplicidade e apoio bem como a minha cunhada Graciele que junto com meus sobrinhos Everthon, Edson e Jackson eram base do meu carinho e dedicação.

Agradeço à minha orientadora Prof.(a) Dr.(a) Ana Cristina Trindade Cursino, pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória e também por ser espelho de conhecimento, simpatia e amor, sempre enaltecendo meus pontos positivos, mas sem deixar que reconhece-se as características que ainda necessitam de atenção. Sempre me encorajou tornando a pesquisa algo a ser feito como muito prazer e com muita dedicação.

A minha coorientadora Prof.(a) Dr.(a) Renata Mello Giona por seguir a disciplina do TCC com os melhores conselhos e também pela cumplicidade com a minha pessoa.

A coordenação do curso principalmente ao Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Jr. por ser meu segundo pai na jornada da graduação, nunca irei encontrar tamanho caráter e conhecimento em uma só pessoa, foram tantos os conselhos e puxões de orelha que nunca vou esquecer que esses foram fundamentais para que eu chegasse a este ponto da minha jornada.

Este agradecimento se estende a todo corpo docente e institucional da UTFPR campus Medianeira por serem base da minha formação profissional.

Aos meus colegas de sala principalmente as minhas amigas Estela e Larissa por compartilharem comigo as dores, alegrias e um amor que desejo levar pra o resto da minha vida.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram para a realização desta pesquisa.

Once asked what the definition of light)
The light... is the shadow of God...
(Albert Einstein)

RESUMO

Considerando o aumento no uso de agroquímicos especialmente os inseticidas devido à crescente demanda na produção de alimentos, esse estudo propôs o desenvolvimento de um liberador lento por meio da intercalação da espécie surfactante Dodecilsulfato de Sódio (DDS) em matriz inorgânica de Hidroxinitrato de Zinco (HNZ) possibilitando a adsolubilização do feromônio de interesse 2-Undecanona (2-UN), visando aumentar a sua efetividade, uma vez que esse composto possui alta volatilidade. Os hidroxissais lamelares (HSLs) possuem a fórmula geral $M^{2+}(OH)_{2-x}(A^{m-})_{x/m} \cdot y H_2O$, no qual M^{2+} corresponde ao cátion metálico divalente (Zn^{2+}) e A^{m-} corresponde aos ânions intercalados; já o DDS auxilia na hidrofobicidade do ambiente interlamelar propiciando a inclusão de estruturas neutras. O feromônio de agregação 2-Undecanona é liberado pelo macho do espécime *Lobiopa Insularis* mais conhecido como a broca do morangueiro e que pode ser utilizado para premeditar a técnica da confusão sexual auxiliando no combate da praga, ação que contribui no cultivo de morangos livre de produtos tóxicos. As sínteses se iniciam na intercalação do DDS na matriz HSL gerando um precursor (HSL/DDS) que logo em seguida foi adsolubilizado com 2 mL e um excesso de 25 mL de 2-UN considerando a troca iônica do sistema, resultando em dois compostos denominados (HSL/DDS-2-UN e HSL/DDS-2-UN(EX)). Além disso, uma amostra sintetizada pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais e Fenômenos de Interface (LAMA-FI) em 2019 também foi caracterizada para investigar mudanças considerando o tempo de armazenamento. Para as caracterizações dos sólidos foram utilizadas as técnicas difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (TGA/DSC), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). Para avaliar a cinética de liberação, foram feitos ensaios isotérmicos em TGA com temperatura constante em 45°. Os resultados DRX revelaram um aumento do distanciamento basal calculadas pela lei de Bragg com relação ao HNZ – 9,8 Å sendo o HSL/DDS – 35,5 Å, HSL/DDS-2UN – 36,3 Å, HSL/DDS-2UN(2019) – 37,1 Å e contração lamelar para o HSL/DDS-2UN(EX) – 33,7 Å, isso após a intercalação do surfactante e da adsolubilização do feromônio; A incorporação da 2-UN pôde ser confirmada nas estruturas de adsolubilização devido a presença da banda de 1720 cm^{-1} característica de C=O. Os resultados de MEV/EDS indicaram presença de placas e camadas característicos do HNZ com preenchimento compacto de poros após os processos sintéticos, a presença de elementos como (C), (O), (Zn) e (S), indicando a presença dos compostos estudados. O TGA/DSC indica eventos térmico de desidratação, degradação do surfactante e colapso da matriz lamelar, sendo grande parte endotérmicos. Verificou-se aumento de 25 vezes no tempo de liberação do feromônio, sendo que esses dados foram ajustados utilizando os modelos de Korsmeyer-Peppas e Higuchi. Constatou-se que o armazenamento não alterou significativamente a amostra HSL/DDS-2UN(2019); a 2-UN presente nos híbridos é dispensada em um período de tempo considerável caracterizando as matrizes de adsolubilização como liberadores lentos, provendo um material que visa contribuir no manejo integrado da broca do morangueiro e na redução do uso de inseticidas tóxicos.

Palavras-chave: inseticidas; adsorubilização; intercalação; hidroxissal lamelar; 2-undecanona; dodecilsulfato de sódio; liberação lenta.

ABSTRACT

Considering the increase in the use of agrochemicals, especially insecticides, due to the growing demand in food production, the present study proposed the development of a slow releaser through the intercalation of the surfactant species Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) in an inorganic matrix of Zinc Hydroxy nitrate (ZHN), enabling the adsolubilization of the pheromone of interest 2-Undecanone (2-UN), aiming to increase its effectiveness since this compound has high volatility. Layered hydroxy salts (LHSs) have the general formula $M^{2+}(OH)_{2-x}(Am^-)_{x/m} \cdot y H_2O$, in which M^{2+} corresponds to the divalent metal cation (Zn^{2+}) and Am^- corresponds to intercalated anions; SDS, on the other hand, helps in the hydrophobicity of the interlamellar environment by providing the inclusion of neutral structures. The aggregation pheromone 2-Undecanone is released by the male specimen *Lobiopa Insularis*, better known as the strawberry borer, and can be used to premeditate the technique of sexual confusion, helping to combat the pest. This action contributes to the cultivation of strawberries free of toxic products. The syntheses begin with the intercalation of the SDS in the LHS matrix, generating a precursor (LHS/SDS) that was then adsolubilized with 2 mL and an excess of 25 mL of 2-UN considering the ion exchange of the system, resulting in two compounds called (LHS/SDS-2UN and LHS/SDS-2UN(EX)). In addition, a sample synthesized by the research group of the Laboratory of Materials and Interface Phenomena (LAMAFI) in 2019 was also characterized to investigate changes considering storage time. For the characterization of the solids, the techniques used were X-ray diffraction (XRD), vibrational spectroscopy in the Fourier transform infrared region (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA/DSC), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). To evaluate the release kinetics, isothermal tests were performed at TGA at a constant temperature of 45°. The XRD results revealed an increase in the baseline distance calculated by Bragg's law concerning the ZHN – 9.8 Å being the LHS/SDS – 35.5 Å, LHS/SDS-2UN – 36.3 Å, LHS/SDS-2UN(2019) – 37.1 Å and lamellar contraction for the LHS/SDS-2UN(EX) – 33.7 Å, that is, after surfactant intercalation and pheromone adsolubilization; The incorporation of 2-UM could be confirmed in the adsolubilization structures due to the presence of the 1720 cm^{-1} band characteristic of C=O. The SEM/EDS results indicated the presence of plates and layers characteristic of ZHN with the compact pore filling after the synthetic processes, the presence of elements such as (C), (O), (Zn), and (S), indicating the presence of the compounds studied. The TGA/DSC indicates thermal events of dehydration, surfactant degradation, and collapse of the ZHN matrix, most of which are endothermic. There was a 25-fold increase in pheromone release time, and these data were adjusted using the Korsmeyer-Peppas and Higuchi models. It was found that storage did not significantly alter the LHS/SDS-2UN(2019) sample; the 2-UN present in the hybrids is dispensed in a considerable period, characterizing the intercalation matrices as slow releasers, providing a material that aims to contribute to the integrated management of the strawberry borer and to reduce the use of toxic insecticides.

Keywords: insecticides; adsolubilization; intercalation; layered hydroxy salt; 2-undecanone; sodium dodecyl sulfate; slow release.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mercado mundial de inseticidas	21
Figura 2 - Ciclo biológico do <i>Lobiopa Insularis</i>	23
Figura 3 - Perdas por pragas no cultivo de morangos.....	24
Figura 4 - Fluxograma da classificação de semioquímicos	25
Figura 5 – Representação do arranjo estrutural da 2-Undecanona e de suas dimensões calculadas	27
Figura 6 – Representação esquemática do Hidroxinitrato de Zinco relacionando-o com os eixos cristalográficos e com uma microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
Figura 7 – Unidades estruturais básicas dos argilominerais: a) tetraedro de Silício, b) octaedro de Alumínio, c) lâmina tetraédrica e d) lâmina octaédrica..	30
Figura 8 – Representação do arranjo estrutural do Hidróxido de Magnésio (Brucita) e de suas dimensões calculadas com vista lateral e superior	31
Figura 9 – Representação do arranjo estrutural do Hidroxinitrato de Zinco, a) vista lateral e b) vista superior da camada.	32
Figura 10 – Representação esquemática de HDLs genéricos.....	33
Figura 11 - Esquema genérico dos processos de intercalação e adsolubilização	35
Figura 12 - Diagrama da síntese de intercalação do DDS em HNZ	40
Figura 13 - Diagrama do processo de adsolubilização da 2-Undecanona na matriz de intercalação.....	41
Figura 14 – Representação dimensional das moléculas 2-UN e DDS.	43
Figura 15- Difratoograma dos compostos sintetizados.....	44
Figura 16 – Representação estrutural do HSL (a) e do HSL/DDS (b).....	45
Figura 17 – Representação estrutural do HSL/DDS-2-UN (a), do HSL/DDS-2-UN(EX) (b) e do HSL/DDS-2-UN(2019).	46
Figura 18 - Espectros FTIR dos Compostos Sintetizados	47
Figura 19 – Micrografias com 2 μ m de ampliação a) HSL/DDS, b) HSL/DDS-2UN, c) HSL/DDS-2UN(EX) e d) HSL/DDS-2UN(2019)	48
Figura 20 – Mapas elementares	51
Figura 21 – Termogramas incluindo curvas DSC para a 2-UN e o HSL/DDS	53
Figura 22 – Termograma dos híbridos de adsolubilização.....	54
Figura 23 – Termograma isotérmico de liberação.....	55
Figura 24 – Termogramas de liberação modelados cineticamente pelas equações de Korsmeyer-Peppas e Higuchi.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Parâmetros cinéticos e coeficientes de determinação.....	61
---	-----------

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Relações de ação e toxicidade de alguns tipos de agroquímicos comercializados no Brasil	20
---	-----------

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2-UN	2-Undecanona.
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
ATR	Reflexão total atenuada.
DDS	Dodecilsulfato de Sódio.
DRX	Difratometria de raios X.
DSC	Calorimetria de varredura diferencial.
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier.
HDL	Hidróxido duplo lamelar.
HNZ	Hidroxinitrato de zinco.
HSL	Hidroxissal lamelar.
HSL/DDS	Hidroxissal lamelar intercalado com dodecilsulfato.
HSL/DDS-2UN	Hidroxissal lamelar intercalado com dodecilsulfato e adsolubilizado com a 2-Undecanona.
HSL/DDS-2UN(2019)	Hidroxissal lamelar intercalado com dodecilsulfato e adsolubilizado com a 2-Undecanona armazenado desde de 2019.
HSL/DDS-2UN(EXC)	Hidroxissal lamelar intercalado com dodecilsulfato e adsolubilizado com a 2-Undecanona em excesso.
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.
IDEC	Instituto de Defesa de Consumidores
L.I.	Lobiopa Insularis.
LaMaFI	Laboratório de Materiais e Fenômenos de Interface.
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
NaOH	Hidróxido de sódio.
OMS	Organização Mundial da Saúde.
ONU	Organização das Nações Unidas.
<i>Pitfalls</i>	Armadilhas
TGA	Análise termogravimétrica.
UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana.
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

Ca	Cálcio
Al	Alumínio
Na	Sódio
Li	Lítio
K	Potássio
Mg	Magnésio
Mg ²⁺	Magnésio bivalente
Fe ²⁺	Ferro bivalente
Fe ³⁺	Ferro trivalente
NO ₃ ⁻	Nitrato
OH ⁻	Hidróxido
Cl ⁻	Cloreto
SO ₄ ²⁻	Sulfato
H ₂ O	Água
T	Temperatura
V	Volume
P	Pressão
mg	Miligrama
Mol·L ⁻¹	Átomos, Íons ou Moléculas por litro
g·mol ⁻¹	Gramas por Mol
g/mL	Gramas por mililitro
mm	Milímetro
°C	Graus Celsius
atm	Atmosferas
Å	Angstrom
α β γ	Ângulos Cristalográficos
nm	nanômetro
pH	Potencial Hidrogeniônico
cm	Centímetro
min	Minuto
g	Gramas
μL	Microlitro
λ	Comprimento de onda
mA	miliampere
kV	Quilovolt
KαCu	Fonte de radiação
°	Ângulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo Geral	18
2.2	Objetivos Específicos	18
2.3	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)	18
3	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1	Agroquímicos	19
3.1.1	Inseticidas	20
3.2	Pragas do Morangueiro	22
3.2.1	Lobiopa insularis (L.I.)	23
3.3	Controle Ecoquímico: Semioquímicos	24
3.3.1	Aleloquímicos	25
3.3.2	Feromônios	26
<u>3.3.2.1</u>	<u>2-Undecanona</u>	<u>27</u>
3.4	Compostos Lamelares	28
3.4.1	Argilominerais	29
3.4.2	Hidroxissais Lamelares (HSLs)	31
3.4.3	Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)	33
3.5	Processos Reacionais de Intercalação	34
3.6	Adsolubilização	34
3.7	Intercalação/Adsorção/Adsolubilização e Liberação Controlada de Semioquímicos	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Processos de Sínteses: Intercalação e Adsolubilização	39
4.1.1	Síntese do Hidroxissal Lamelar Intercalado com o Surfactante	39
4.1.2	Adsolubilização do Feromônio na Matriz (HSL/DDS)	41
4.2	Caracterizações das Amostras	42
4.3	Estudos Cinéticos dos Ensaios de Liberação de 2-undecanona	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1	Caracterizações de áreas superficiais e estruturais	43
5.1.1	Difratometria de raios X (DRX)	43
5.1.2	Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier e acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR)	47

5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
5.1.4	Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)	49
5.1.5	Termogravimetria (TG)	53
5.2	Estudos cinéticos dos ensaios de liberação	55
5.2.1	Isotermas de liberação prolongada	55
5.2.2	Modelagem Cinética	56
6	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62
	APÊNDICE A – ESPECTROS DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA COM SOMA DE MAPAS ELEMENTARES.....	73

1 INTRODUÇÃO

Segundo relatórios relacionados a comercialização de agroquímicos no Brasil emitidos pelo IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Renováveis) em 2022, o comércio desses produtos alcançou pouco mais de 800 mil toneladas, encerrando este mesmo ano com um crescimento de mais de 260% quando comparados aos dados de 2009 em que a comercialização foi de 300 mil toneladas (Melo, 2023). Um estudo realizado por Filho (2012), relata que nas safras do ano de 2011, o consumo médio de agroquímicos por habitantes no Brasil foi de 4,5 litros, o que gera pouco menos de 1 bilhão de litros em todo âmbito nacional, sendo 12% desse valor produtos utilizados no controle de ataques por insetos.

Sob um olhar sociocomportamental, em 2024 a OMS (Organização Mundial da Saúde) divulgou que cerca de até 20% de todos os suicídios mundiais decorrem da ingestão intencional de pesticidas, isso equivale a cerca de 140 mil mortes por ano (WHO, 2024). Estes dados são mais baixos quando comparados com aqueles divulgados pela mesma organização em 1990 que estimavam que existiam mais de 220 mil mortes intencionais e não intencionais por intoxicação aguda, cerca de 91% derivavam de atos de suicídio e 6% por exposição ocupacional (WHO, 2014; WHO, 1990). No entanto, apesar da queda nos dados, há a preocupação quanto a falta de acompanhamento psicológico dos profissionais que manipulam esses produtos.

Diversos legumes, verduras e frutas apresentam resíduos de agroquímicos acima do permitido pela legislação o que decorre na alta incidência de amostras inadequadas para o consumo, um exemplo é o morango considerado um dos alimentos mais contaminado em 2022 segundo o IDEC (Instituto de Defesa de Consumidores) (Idec, 2025).

Uma das diversas pragas presentes e causadoras de estragos no cultivo de morangos é o *Lobiopa insularis* da família dos *Nitidulídeos*, comumente conhecido como broca do morangueiro. As larvas e adultos causam danos aos frutos e uma alternativa ao controle dessa espécie está na ecologia química, mais precisamente na utilização de feromônios de agregação como a 2-Undecanona, sendo ela liberada por machos que sucede na atração e captura do máximo de indivíduos possíveis bem como na confusão sexual desorientando o encontro entre fêmeas e machos na reprodução, dessa forma, os feromônios são uma possibilidade de substituição de agroquímicos para essa cultura (Cassal *et al.*, 2014; Moliterno, 2017).

Entretanto, os feromônios possuem problemas relacionados à sua volatilidade, o que consequentemente é uma limitação quanto ao seu uso. As perdas por volatilização de substâncias como a 2-undecanona alcançam 97% e isso culmina na sua baixa ação a longo prazo (Whang; Tonelli, 2008).

Assim, a obtenção de compostos que permitam a liberação sustentada de semioquímicos feromonais e aleloquímicos, que possam ser empregados com o intuito de auxiliar no controle biológico de pragas, se mostram como uma alternativa promissora. Nesse sentido, as associações com compostos lamelares são interessantes pois podem ser utilizados para intercalar e/ou adsolubilizar essas substâncias, além de apresentarem baixo custo de obtenção e não são tóxicos.

Diante disso, esta pesquisa busca contribuir para a resolução e/ou minimização do uso de agroquímicos que impactam tanto o viés econômico, social, ambiental e científico, quanto a questão da saúde pública. Assim, espera-se que o estudo da utilização do método de adsolubilização da 2-undecanona como substância feromonal em matriz lamelar de zinco (HSL), visando a obtenção de nanohíbrido de liberação lenta, culmine na prospecção de alternativas para o controle de pragas, como já exemplificado no cultivo de morangos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar um nanohíbrido de liberação sustentada baseado na adsolubilização da 2-undecanona em matriz lamelar de zinco e estudar a cinética de liberação do mesmo.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Sintetizar o composto de intercalação HSL/DDS.
- b) Caracterizar o composto de intercalação obtido por MEV/EDS, DRX, FTIR e TGA/DSC.
- c) Adsolubilizar a 2-Undecanona no composto HSL/DDS.
- d) Caracterizar os compostos de adsolubilização por MEV/EDS, DRX, FTIR e TGA/DSC.
- e) Estudar a cinética de liberação dos compostos adsolubilizados em diferentes tempos de armazenamento.

2.3 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)

A proposta alinha-se à nove dos dezessete objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) criados no ano de 2016 pela Organização das Nações Unidas (ONU) que estão integrados as três grandes dimensões (econômica, social e ambiental) e que equilibram as mesmas. São eles: 2- Fome zero e agricultura sustentável; 3- Saúde e bem-estar; 6- água potável e saneamento; 9- Indústria, inovação e infraestrutura; 11- Cidades e comunidades sustentáveis; 12- Consumo e produções sustentáveis; 13- Ação contra a mudança global do clima; 14- Vida na água e por fim 15- Vida terrestre (ONU, 2016).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Agroquímicos

Dentre as várias formas de desenvolver a produção de matérias primas para os tratamentos realizados no solo e grãos, e no cultivo de alimentos, o emprego de substâncias agroquímicas e seus sinônimos: agroquímicos, pesticidas e defensivos agrícolas, tornaram-se indispensáveis, visto que os mesmos auxiliam no aumento da quantidade da produção e na qualidade das mercadorias (Cassal *et al.*, 2014).

Esses produtos foram introduzidos em escala considerável na agricultura brasileira no final da década de 1960 e início da década de 1970, isso em égide (sob amparo) da revolução verde marcando o início tecnológico no campo onde se inseria o maquinário nas lavouras (Bezerra, 2003). A Lei nº 7.802/89, de 11 de julho de 1989 apresenta o conceito de agroquímicos e afins.

Os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (Brasil, 1989, p.1).

Isso posto, no ano de 2008 o Brasil atingiu a liderança mundial de países que mais consomem agroquímicos, ultrapassando países como Estados Unidos e China, sendo isso resquício da dimensão de área de plantio de grãos, fibras, café e cana-de-açúcar que alcançou 81,7 milhões de hectares. Apesar da sucessão de recordes na produção, como em 2015, que chegou a 208 bilhões de toneladas em função da sistemática de controle de pragas e doenças.

Além disso, segundo o IBAMA o agricultor brasileiro no ano de 2023 teve acesso a 1259 produtos formulados com registro pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) (Ibama, 2024), assim este órgão emitiu dados de produtos registrados em que cerca de 46% são classificados como muito perigosos e 8% deles como altamente perigosos para o meio ambiente (Karam *et al.*, 2015). A classificação de cada tipo de agroquímico depende muitas vezes de sua composição, seus níveis de toxicidade e, também, quanto à destinação ao qual foi desenvolvido como mostra o Quadro 1, onde a classe I e a cor vermelha indicam os agroquímicos altamente tóxicos e a classe V, cor azul, baixa toxicidade.

Quadro 1 - Relações de ação e toxicidade de alguns tipos de agroquímicos comercializados no Brasil

CLASSE	AÇÃO/ COMBATE	CATEGORIA QUANTO A TOXICIDADE	GRUPO QUÍMICO	REFERÊNCIAS
Inseticida	Insetos (incluindo larvas).	Classe II	Piretróide	(GONÇALVES; CESTARIZYCHAR, 2019)
Fungicida	Fungos.	Classe III	Benzimidazol	
Herbicida	Ervas daninhas.	Classe II	Triazina	
Raticida	Ratos e camundongos.	Classe V	Cumarínico	(SANGOSSE, 2023)
Nematicida	Nematoides.	Classe IV	Biológico/ Paecilomyces lilacinus	(CLARIVA, 2023)
Molusquicida	Moluscos e caramujos.	Classe III	Tetroxocano	(INTERFINA, 2023)
Acaricida	Ácaros.	Classe I	ditiocarbamat o	(GUIMARAES; MOURA; PINHEIRO, 2019)

Fonte: Autoria própria (2023)

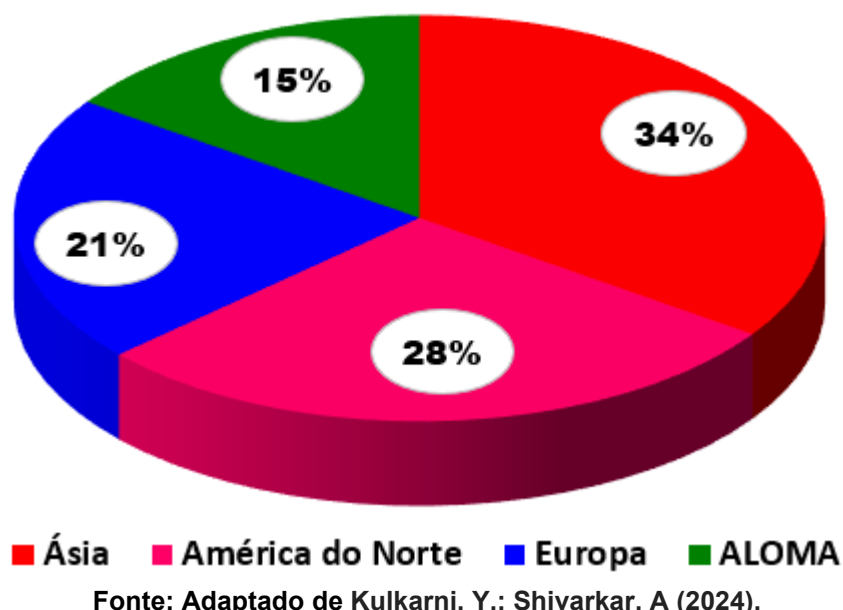
Outro ponto a ser considerado são as consequências geradas pelo uso dessas substâncias de maneira excessiva e irregular, por exemplo, a degradação de maquinários agrícolas causados pelo mau uso de agroquímicos, como também o acúmulo desses agentes no solo e sedimentos, que são facilmente transportados para outras regiões, afetando todos os ambientes que podem estar próximos ou não de áreas de plantio (Gonçalves; Cestarizychar, 2019).

Isso se deve muitas vezes ao fato da negligência de informações relevantes nos rótulos de produtos como inseticidas que eliminam o alerta quanto ao risco tóxico de cada produto, tanto como os sintomas gerados pela exposição. Podem ser considerados exemplos disso ações como a remoção das faixas com a cor indicativa dos níveis de toxicidade e também a falta de informações quanto às características físicas do produto como odores, forçando os produtores a escolherem produtos com intensidade no odor para que não ocorra intoxicação despercebida, sendo que esses produtos geralmente são mais agressivos ao organismo (Ribeiro; Pereira, 2016).

3.1.1 Inseticidas

Os inseticidas constituem uma das classes de agroquímicos mais utilizados no controle de pragas, e possui foco no extermínio de insetos e de suas larvas. Com relação a comercialização mundial de inseticidas, a Ásia lidera com 34% do mercado, como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Mercado mundial de inseticidas



Regiões da ALOMA (América Latina, Oriente Médio e África), na qual o Brasil está integrado, possuem uma porcentagem de 15% dos inseticidas adquiridos em todo mundo. Do total de agroquímicos comercializados no Brasil em 2012 os inseticidas representaram cerca de 12% (Anvisa; UFPR, 2012), três anos depois em 2015 foram 22% segundo dados da ANVISA (Karam *et al.*, 2015), entretanto, 8 anos mais tarde em 2023 o percentual caiu para 18% da comercialização brasileira (Ibama, 2024), trazendo um decréscimo de 4% com relação aos dados fornecidos pela ANVISA.

Essa queda está relacionada a procura produtos considerados de baixo impacto, o que é condizente com os dados também divulgados pelo IBAMA ainda em 2024. Houve um aumento nas vendas internas de semioquímicos e agentes microbiológicos, atingindo máximo em 2023 para os semioquímicos com 23 toneladas vendidas e, em 2024, para os agentes microbiológicos com pouco menos de 4 mil toneladas, o que evidencia a crescente preocupação por parte dos agricultores brasileiros com práticas agrícolas sustentáveis (Ibama, 2024).

. Nesse sentido, pode-se tomar como exemplo a cultura de hortaliças folhosas e condimentares, que dos 63 ingredientes ativos utilizados, cerca de 52,38%, pertencem a essa classe de praguicidas (Guimaraes; Moura; Pinheiro, 2019).

Entretanto, uma alternativa para a substituição de inseticidas baseados em grupos químicos tóxicos que agridem o meio ambiente e que deixam resíduos nos

alimentos é o uso de inseticidas com formulação a partir de matérias primas naturais, como óleos essenciais e extratos de plantas que possuem ação de repelência e que inibem o ataque de insetos e outros animais de pastejo. Esses produtos também trazem resultados indiretos como é o caso dos extratos das plantas *Bidens sulphureae* (Cosmos amarelo) e *Vernonia sp* (Alumã) e *P. hofmansseggianna*, que não afetam diretamente a sobrevivência dos insetos *S. zeamais*, *P. prunifolia* que atacam as folhas e o *P. capitata* que ataca o caule, entretanto, provocaram inibição na sua alimentação (Freires, 2022). Esse é um dos casos em que a ação do controle biológico vem auxiliar na redução do uso de pesticidas agrícolas.

Com isso, além da redução do uso de inseticidas no cultivo de plantas, a utilização de compostos menos tóxicos como alternativa, se torna um processo mais saudável tanto para o produtor quanto para o consumidor no final da cadeia de produção.

3.2 Pragas do Morangueiro

Globalmente, a China é o maior produtor de morango; entretanto, países sul-americanos, como Chile e Brasil, somam um cultivo de mais de 778 mil toneladas. Desse modo, a cultura nacional está entre as 50 mais produtivas e o estado de Minas Gerais adentra como o maior precursor da produção, seguido do Paraná e Rio Grande do Sul (Moliterno, 2017).

Dentre as muitas espécies de pragas dos morangueiros, podemos citar os ácaros, pulgão-verde e as lagartas-rosca. Os ácaros são os artrópodes que costumam surgir em períodos de secas e de precipitação anual, sendo exemplo o ácaro-rajado. Esses insetos possuem cerca de 0,3 a 0,4 mm de tamanho e geralmente atacam a folhagem das plantas (Pirovani *et al.*, 2016).

O pulgão-verde possui característica gregária, ou seja, vivem em colônias, se posicionam uns próximos aos outros e se encontram na parte de baixo das folhas do morangueiro. Em casos de infestações severas, esses podem atacar a parte superior; seu tamanho está entre 0,3 a 1,5 mm, podendo ou não possuir asas (Pirovani *et al.*, 2016).

As lagartas-rosca podem atacar as plantas jovens e possuem hábitos de se alimentar a noite e sua imensa capacidade de reprodução dispõe de mais de 1000 ovos por parte de cada fêmea, sua aparência é de cor escura e possui tamanhos em

torno de 45 mm (Pirovani *et al.*, 2016).

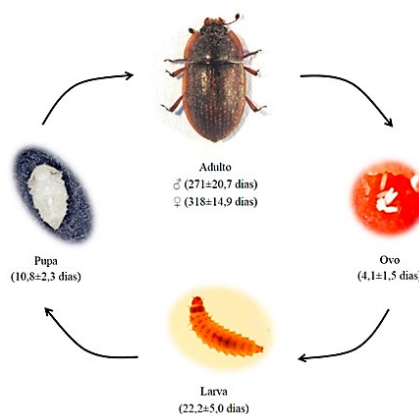
Além dos já citados, outras espécies de animais podem degradar as plantações, como a formiga-lava-pés, as tripes-das-flores, os brocões, as formigas cortadeiras e os cupins subterrâneos (Pirovani *et al.*, 2016).

Além disso, os inseticidas mais utilizados no combate a pragas relacionadas ao cultivo de morangos são o Tiametoxam, um neonicotinoide sistêmico eficaz no controle de diversas sugadoras, Lambda-cialotrina da classe dos piretroides de amplo espectro e a Malationa sendo um empregado organofosforado ambos utilizados contra diferentes insetos (Dias, 2020).

3.2.1 *Lobiopa insularis* (L.I.)

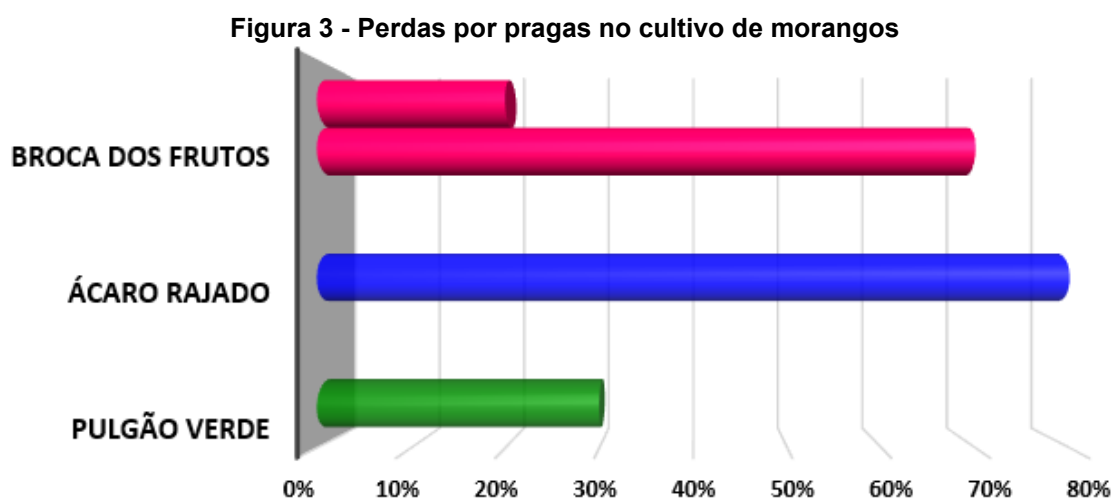
Mais conhecido como broca do morangueiro, o espécime *Lobiopa insularis* (Coleoptera; Nitidulidae, Nitidulinae), uma das 18 espécies do *Lobiopa erichson* e que compreende uma maior distribuição geográfica desse gênero, é uma praga bastante importante no cultivo de vários tipos de frutas, como a framboesa, mirtilo e, em maior escala, no morango. Sua atenção se deve ao fato desse animal estar em presente em quase todo mundo, havendo relatos de infestações nos Estados unidos, Austrália, Ilhas Canárias e República Dominicana. Os besouros adultos de L.I. podem atingir tamanhos de até 8 mm e possuem aparência de cor marrom claro com manchas amareladas. A longevidade em machos é de 270 dias e fêmeas até 318 dias com ciclo biológico (ovos-adulto) chegando em média de 37 dias e temperatura de 25 °C, a Figura 2 traz uma representação desses pontos (Dorzenoni *et al.*, 2019).

Figura 2 - Ciclo biológico do *Lobiopa Insularis*



Fonte: Botton (2014)

Em adição, as fêmeas inserem seus ovos no interior dos frutos e quando eclodem tanto as larvas quanto os adultos se alimentam da polpa dos frutos, tornando-os impróprios para comercialização. As larvas deixam os frutos e se depositam no solo próximo as plantas para evoluir em pupas e, mais tarde, se tornarem besouros (Bernardi, 2016). Devido ao ciclo de reprodução desses animais e de outras pragas, as perdas podem atingir níveis altos como mostrado na Figura 3.



Fonte: Adaptado de Pirovani *et al.* (2016, p. 6,10) e Lahiri (2022, p. 5)

Com isso, medidas de monitoramento em campo estão na captura de indivíduos por meio do planejamento de *pitfalls* para avaliar a taxa de ocorrência das espécies. Com o avanço das pesquisas que visam o controle consciente de artrópodes, alternativas se destacam no ramo da Ecoquímica mais precisamente na utilização de feromônios (Moliterno, 2017).

3.3 Controle Ecoquímico: Semioquímicos

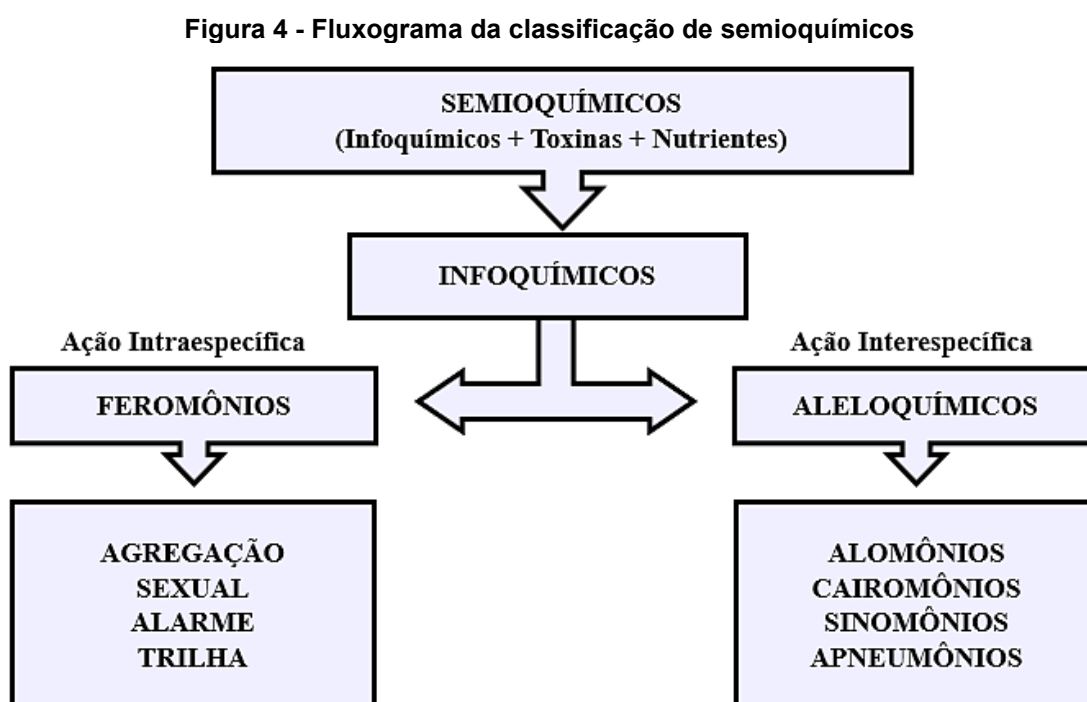
Indubitavelmente, muitas são as alternativas aos quais não se faz o uso de agroquímicos e pesticidas no controle de pragas agrícolas. Os avanços vão desde o uso de predadores naturais dos insetos, até o uso de plantas que possuem inseticidas naturais e que inviabilizam o avanço das pragas (Freires, 2022).

Por outro lado, os seres vivos que participam de um mesmo ecossistema necessitam realizar comunicação interespecífica ou intraespecífica entre si. Em geral, a comunicação se dá por meio de estímulos físicos, auditivos, táteis e sonoros. No entanto, a transmissão de informações por meio de compostos químicos é crucial para mais da metade dos seres vivos no planeta já catalogados desempenharem hábitos e

funções cruciais, como, acasalamento, alimentação, defesa contra predadores e escolha de local para depósito de ovos (Silva, 2010).

O termo semioquímico tem origem do grego *semêion* e sua tradução remete a sinais. Diferentemente dos hormônios que possuem correlação humoral e que causam reação específica no órgão receptor (antenas), os semioquímicos são substâncias que são excretadas para fora do corpo do animal e é responsável pela comunicação de indivíduos (Zarbin; Rodrigues; Lima, 2009).

A Ecologia Química é a área que se ocupa a estudar esses sinais químicos emitidos por vários animais, sendo esses sinais os responsáveis por causar estímulos na mesma espécie (feromônios), ou que estimulam indivíduos de outras espécies (aleloquímicos). Os infoquímicos evocam respostas comportamentais ou fisiológicas nos organismos receptores e, dependendo da resposta, são classificados com ação intraespecífica ou interespecífica (Henriques, 2003), informações relacionadas com a Figura 4.



Fonte: Adaptado de Silva (2010, p. 126) e Norin (2000, p. 2130)

3.3.1 Aleloquímicos

Este grupo de semioquímicos pode ser classificado quanto ao benefício entre dispersor e receptor. Suas classes compreendem os i) Alomônios: sinais químicos

benéficos para o emissor, sendo um exemplo o cupim *Mastotermes darwiniens*; ii) Cairomônios, em que os sinais químicos são vantajosos para o organismo receptor, sendo exemplos dessa classe algumas plantas como pinheiro, eucalipto e alecrim; iii) Sinomônios, em que os dois organismos em questão são beneficiados pelos sinais, como por exemplo o isotiocianato de alila que atrai um parasitóide de crucífera, o *Diaretiella rapae*; e iv) Apneumônios, que representa seres não vivos que atraem parasitóide, como a farinha de aveia que emite um odor atraindo o hospedeiro *Plodia interpunctella* (Vilela, 2001).

3.3.2 Feromônios

A etimologia do termo feromônio foi utilizada a princípio no ano de 1959 pelos cientistas Peter Karlson e Adolf Butenandt, e vem do grego *Féro* e *Órmon*, que remetem a transporte e excitar respectivamente. Essas substâncias são caracterizadas por serem (intraespecíficas), ou seja, são captadas por membros da mesma espécie. Esses compostos são únicos entre espécies e as mesmas possuem um código próprio de comunicação. A diferença estrutural, como número de carbonos nas cadeias, a presença de ligações duplas e grupos funcionais diferentes, culminam no fato de não haver outro tipo de interação entre indivíduos de espécies distintas (Bakthavatsalam, 2016; Silva, 2010).

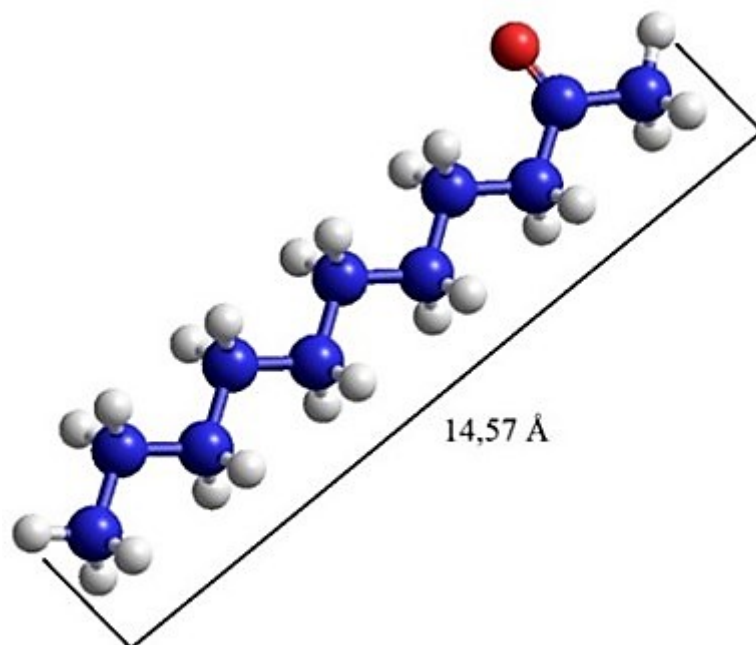
Nesse sentido, os feromônios auxiliam no controle de pragas por meio da confusão sexual e facilitam a captura em massa de insetos. A saturação de áreas com feromônios sexuais induzem uma dificuldade dos sexos da mesma espécie se encontrarem, resultando na queda da reprodução e, conseqüentemente, do número animais que atacam o cultivo. Outro ponto é de que a mesma ação desse tipo de semioquímico auxilia na atração e acúmulo dos indivíduos em armadilhas para a captura, também reduzindo a população em campo (Zarbin; Rodrigues; Lima, 2009; Zarbin, 2001)

Com foco em besouros da família Nitidulidae, os feromônios encontrados são em grande maioria de agregação e liberados por machos; entretanto, estudos relatam a liberação por fêmeas. Das mais de 3000 espécies inseridas nessa família, apenas 36 apresentaram compostos atrativos ou feromônais identificados. Entre eles estão a 2-Undecanona, a 2-Nonanona e o 2-undecanol (Moliterno, 2017).

3.3.2.1 2-Undecanona

A 2-Undecanona ou Undecan-2-ona é uma metilnonil cetona, possui fórmula molecular ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COCH}_3$) e peso molecular de $170,29 \text{ g mol}^{-1}$. Esse composto se manifesta na forma líquida incolor e oleosa a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão atmosférica de 1 atm, possui odor forte e característico, seu ponto de ebulição é de $235 \text{ }^\circ\text{C}$ e de fusão $13 \text{ }^\circ\text{C}$. Sua solubilidade está atrelada a solventes orgânicos tais como o etanol, éter, acetona, benzeno, tetracloreto de carbono e clorofórmio, sendo insolúvel em água. Sua densidade está entre $0,822\text{-}0,826 \text{ g ml}^{-1}$ e sua toxicidade é alta em ambientes aquáticos. A Figura 5 representa o arranjo molecular da 2-Undecanona (Pubchem, 2023).

Figura 5 – Representação do arranjo estrutural da 2-Undecanona e de suas dimensões calculadas



Fonte: Autoria Própria (2023)

Esse composto possui aplicações no campo da Ecologia Química como relatado por Moliterno (2017), em que se caracterizou como um semioquímico de agregação liberado pelo espécime de L.I. da família dos *Nitidulidae* juntamente com a 2-Nonanona, que também agiu como agente feromônica, concluindo assim que a 2-undecanona se mostrou recomendável como uma solução viável no controle de indivíduos dessa espécie, sendo uma alternativa de baixo custo.

Além disso, a repelência desse composto também foi estudada por Whang e Tonelli (2008) onde os alvos foram baratas alemãs e o resultado da repelência foi de 100% nos 2 primeiros dias; é ressaltado que a entrega gradual a longo prazo do repelente pode ser melhorada significativamente.

Outra função foi atribuída a essa classe das cetonas por Oliveira (2022), sendo a síntese de biofilmes de acetato de celulose incorporados com laponita e infoquímicos por meio do método *casting*. Os resultados se mostraram promissores, pois as matrizes com 2-undecanona agiram como componentes na repelência de pragas no cultivo de tomates. Dois outros estudos relacionando o cultivo de tomates com a 2-undecanona foram formulados por Giustolin, Vendramim e Batista (1997) e Werckmeister (1994). O primeiro desenvolveu uma metodologia de extração dos compostos 2-tridecanona e 2-undecanona utilizando as folhas do tomateiro fortificada com esses aleloquímicos, por meio, das análises dos extratos em cromatografia gasosa. No segundo estudo houve a indução de uma dieta com genótipos do tomateiro com diferentes concentrações também de 2- tridecanona e 2-undecanona, na praga da broca-grande-do-fruto *Helicoverpa zea*, obtendo as seguintes conclusões: o período médio de sobrevivência das lagartas era de 3,63 dias e a mortalidade registrada na fase das larvas era 3 vezes maior do que a registrada em outros trabalhos.

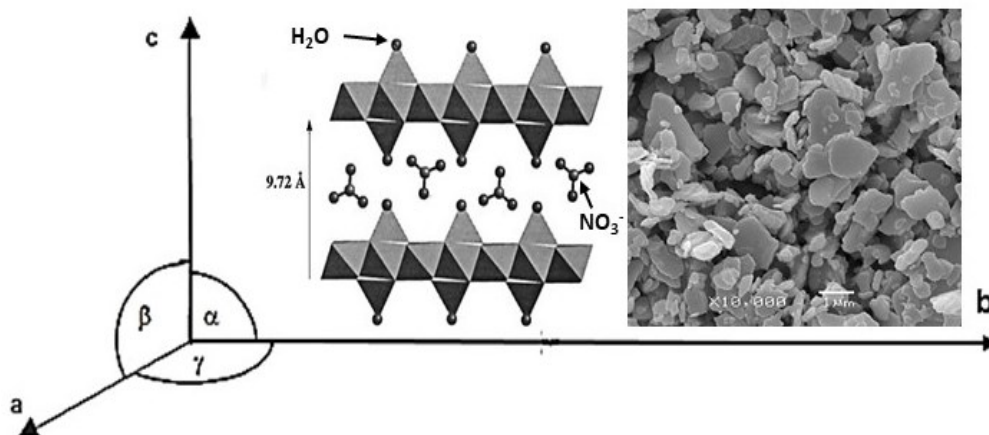
Levando em consideração que a 2-undecanona possui alta perda por volatilidade, o desenvolvimento de liberadores lentos é uma das rotas de síntese onde os compostos de característica lamelar são alternativas interessantes para inserir essa estrutura afim de reduzir essa problemática.

3.4 Compostos Lamelares

Compostos lamelares são formados pelo empilhamento de estruturas atômicas arranjadas por meio de interações covalentes em duas direções cristalográficas “a” e “b”, sendo que esse empilhamento se dá a uma direção “c” no eixo basal representado na Figura 6. A união das lamelas é governada de acordo com sua natureza elétrica, podendo elas serem carregadas ou neutras, e essa união se dá por interações eletrostáticas ou do tipo Van der Waals. Além disso, a grande maioria dos compostos de característica lamelar possuem em suas lamelas muitos sítios, cavidades ou canais passíveis de receber cátions, ânions, átomos e moléculas neutros

e macromoléculas e, assim, a mobilidade das espécies intersticiais é muito alta (Cursino, 2013; Del Hoyo, 2007).

Figura 6 – Representação esquemática do Hidroxinitrato de Zinco relacionando-o com os eixos cristalográficos e com uma microscopia eletrônica de varredura (MEV)



Fonte: Adaptado de Tilley (2014, p. 12); Newman; Jones (1999, p. 27) e Cursino (2010, p. 35)

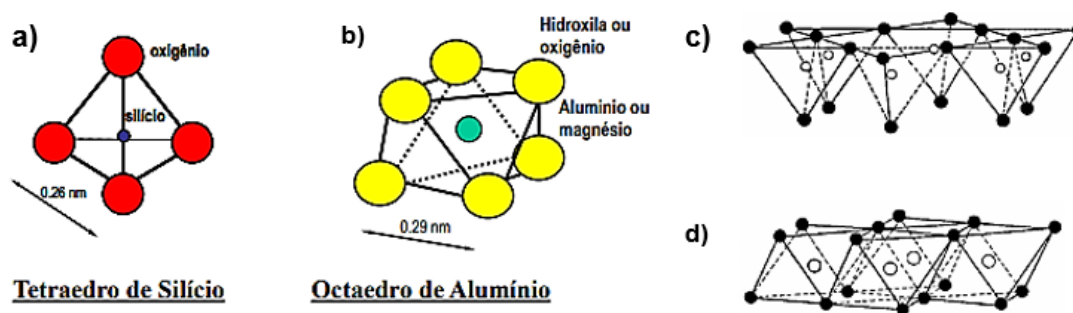
Ademais, os mesmos interagem no espaçamento interlamelar dependendo da razão eletrostática entre as espécies e as receptoras (compostos lamelares) sendo esses classificados em três categorias: I) lamelas carregadas negativamente, que podem realizar troca catiônica, por exemplo, os argilominerais, II) neutralidade nas lamelas, sendo exemplos o grafite e hidróxidos lamelares simples, e III) lamelas carregadas positivamente sendo compensadas pelos ânions presentes, tendo como exemplos, os HDLs (Hidróxidos duplos lamelares) e os HSLs (Hidroxissais lamelares) (Cursino, 2013; Lerf, 2004; Wypych, 2004).

3.4.1 Argilominerais

Dentre a vasta extensão da superfície terrestre, as argilas e argilominerais comumente denominados como grupos filossilicatos, são conhecidos por suas propriedades de tamanho coloidais e arranjo cristalino. Esses compostos são formados basicamente por silicatos de alumínio hidratados podendo conter elementos alcalinos e alcalinos terrosos como K, Na, Li, Ca e Mg, havendo a possibilidade de o Al da estrutura ser substituído por Fe^{3+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} , sendo três os principais agrupamentos atômicos que formam as estruturas cristalinas (Cunha *et al.*, 2010).

A primeira classe de agrupamentos corresponde as lamelas de geometria octaédrica de Al e Mg, mais conhecidos por gibisitas e brucitas; a segunda classe compreende os arranjos lamelares tetraédricos de silício. As folhas das duas geometrias se empilham ao longo do eixo basal formando uma lamela na qual as ligações ocorrem por meio dos oxigênios dos vértices dos tetraedros. Nesse sentido, nas estruturas 1:1, as lamelas são unidas por interações do tipo ligações de hidrogênio ou oxidrilas. Os arranjos 2:1, por sua vez, possuem lamelas que são unidas por cátions dispostos na estrutura, como representado na Figura 7 (Nga, 2011)

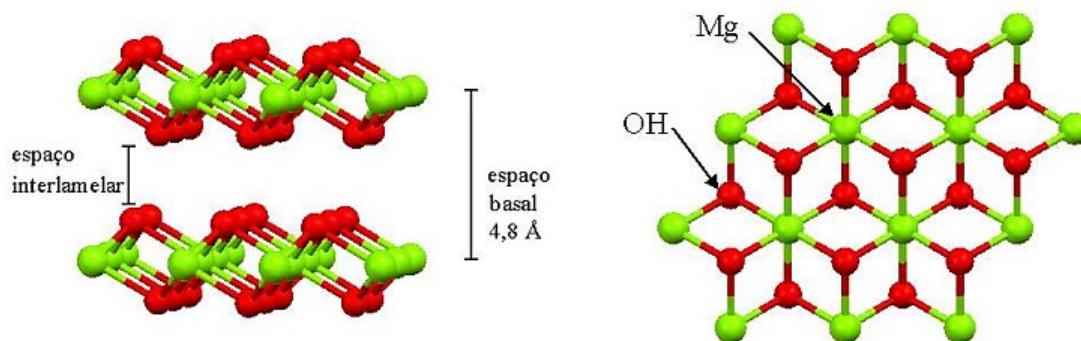
Figura 7 – Unidades estruturais básicas dos argilominerais: a) tetraedro de Silício, b) octaedro de Alumínio, c) lâmina tetraédrica e d) lâmina octaédrica



Fonte: Nga (2011)

Logo, os argilominerais podem ser classificados em minerais de estrutura do tipo 1:1, 2:1, e 2:1:1. Os minerais de estrutura 1:1 são a Caulinita, Diquita, Narsita, Halosita; os do tipo 2:1 pertencem os grupos da Ilita, Vermiculita, Esmectita, Montmorilonita, Nontronita, Saponita, Hectorita, Sauconita e Volconscoita e, por fim, os de estrutura 2:1:1, em que estão os grupos da Clorita com várias espécies bem como os argilominerais pertencentes ao grupo dos minerais de camadas mistas ou interstratificados (NGA, 2011). Tomando o foco para o hidróxido de magnésio (Brucita), Figura 8; esse possui sua estrutura baseada em centros metálicos de Mg^{2+} com grupos de hidróxidos ligados nos vértices, conformando em um arranjo octaédrico. Cada grupamento hidroxila é coordenado a três cátions centrais, resultando em lamelas eletricamente neutras (Arizaga; Satyanarayana; Wypych, 2007; Cursino, 2013).

Figura 8 – Representação do arranjo estrutural do Hidróxido de Magnésio (Brucita) e de suas dimensões calculadas com vista lateral e superior

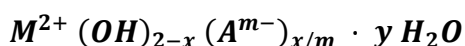


Fonte: Cursino (2013)

Desse modo, a estrutura da brucita pode ser modificada para gerar as estruturas dos HSLs e do HDLs. Estes compostos permitem que vários ânions possam ser intercalados em seu espaços interlamelares, desde os mais simples sendo exemplos mais clássicos o Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , acetatos e até os ácidos desoxirribonucleicos ou estruturas com cadeias poliméricas (Arizaga; Satyanarayana; Wypych, 2007)

3.4.2 Hidroxissais Lamelares (HSLs)

No que tange a classificação de compostos lamelares, os hidroxissais lamelares pertencem à classe de trocadores aniônicos e suas estruturas em lamelas se assemelha a brucita (Hidróxido de Magnésio). Entretanto, ao invés da substituição metálica, os íons hidróxido são removidos da estrutura e substituídos por outros tipos de oxoânions ou por moléculas de água. Nesse último caso, os ânions adicionais devem estar na segunda esfera de coordenação com o intuito de realizar o equilíbrio das cargas entre as lamelas, resultando em materiais que realizam troca aniônica. Os HSLs são representados pela Equação 1 (Del Hoyo, 2007; Marangoni; Ramos; Wypych, 2009a).



Equação 1

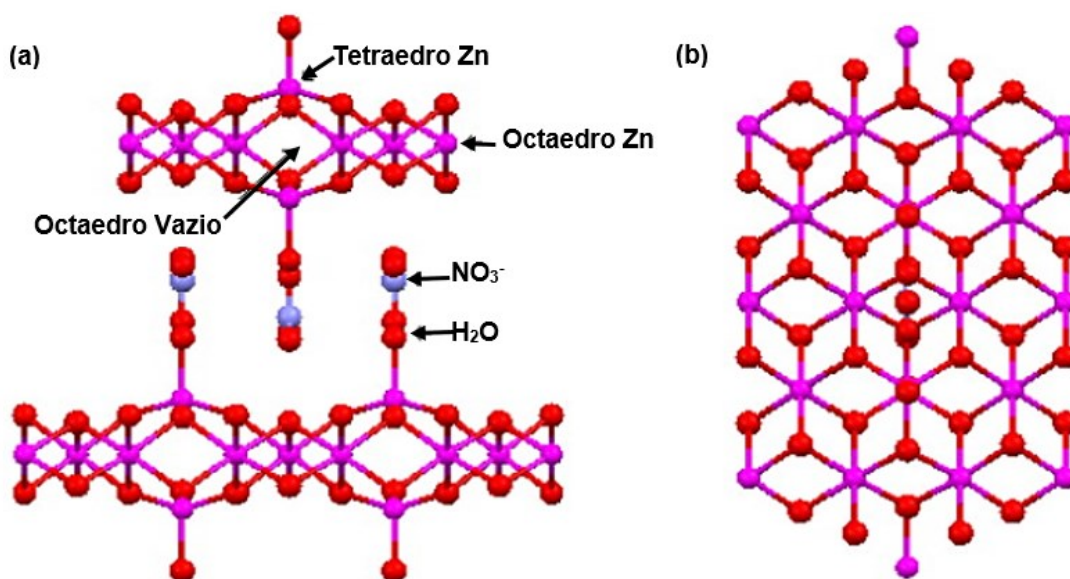
Além disso, os hidroxissais lamelares podem possuir dois tipos de estruturas, sendo que a primeira inclui o HSLs com lamelas formadas por cátions metálicos centrais com contra-íons ligados diretamente a esse metal conformando uma

geometria octaédrica. A segunda possui uma camada de metais coordenados, também em uma geometria octaédrica; no entanto, uma parte é deslocada para as posições tetraédricas. (Cursino, 2013).

Dando enfoque ao hidroxinitrato de zinco ($Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) representado na Figura 9, a classificação de Louër do tipo IIb ressalta que os íons nitrato não se coordenam diretamente ao íon metálico facilitando o seu deslocamento em reações de troca iônica, no caso dos HSLs nos quais o íon nitrato faz parte da primeira esfera de coordenação resultando ligações de hidrogênio que fazem com que a estrutura lamelar do composto seja mantida (Cursino, 2013).

Estudos relatam que, no caso dos HSLs, os sítios tetraedros de zinco deslocados podem ser removidos com o uso de solventes orgânicos, no intuito de projetar novos materiais, sendo que o uso de surfactantes se mostra como uma alternativa viável. (Chaara *et al.*, 2011; Tavares; Wypych; Leitão, 2017).

Figura 9 – Representação do arranjo estrutural do Hidroxinitrato de Zinco, a) vista lateral e b) vista superior da camada.



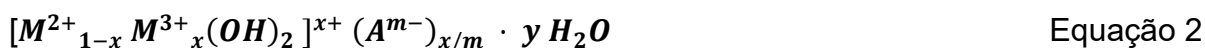
Fonte: Arizaga, Satyanarayana e Wypych (2007)

Os HSLs possuem diversas aplicações, entre elas a esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos de origem vegetal, e como aditivos em materiais poliméricos. Além do mais, o uso de matrizes inorgânicas lamelares de zinco como o hidroxinitrato de Zinco (HNZ) possibilita processos brandos de reação, alta

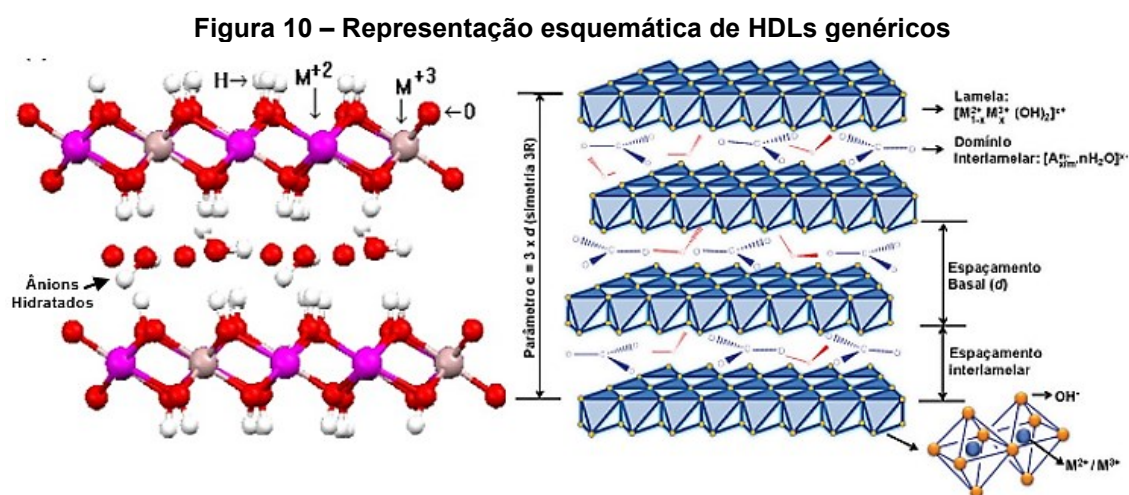
seletividade e eficiência, com baixo custo sem agredir o meio ambiente (Arizaga; Satyanarayana; Wypych, 2007; Marangoni; Ramos; Wypych, 2009a).

3.4.3 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)

A estrutura da brucita $Mg(OH)_2$ pode sofrer alterações com modificações estruturais, sendo um exemplo casos em que ocorre a substituição isomórfica de parte do Mg^{2+} por um cátion trivalente M^{3+} . Isso acarreta na formação de vários compostos denominados Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) Figura 10, sendo esses representados geralmente pela Equação 2, em que M^{2+} e M^{3+} são cátions metálicos e A é um contra-íon com carga m (Wypych, 2004).



As propriedades bidimensionais organizadas e poros flexíveis dos HDLs são bastante semelhantes aos argilominerais. Os HDLs podem ser encontrados em meios naturais bem como serem sintetizados por meio de rotas simples e de baixo custo em laboratório e que permitem que esses sólidos sejam isolados com alta pureza (Arizaga; Satyanarayana; Wypych, 2007; Del Hoyo, 2007).



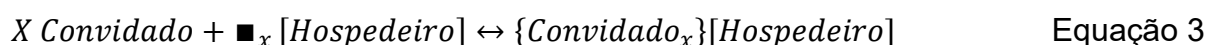
Fonte: Arizaga, Satyanarayana, Wypych (2007) e Cunha (2010)

As aplicações com HDLs vão desde a troca aniônica, atuando como catalisadores, imobilização de diversos metalocomplexos, fertilizantes de liberação

lenta, transporte de pesticidas e, até mesmo, adsorção em tratamentos de águas contaminadas (Marangoni; Ramos; Wypych, 2009b).

3.5 Processos Reacionais de Intercalação

O conceito de intercalação está ligado ao processo de inserir estruturas em uma rede lamelar/cristalina, onde ocorre a necessidade da estrutura lamelar possuir espaços/sítios vazios em que esses geralmente estão presentes em lamelas fracamente ligadas por interações fracas. Assim a Equação 3 geralmente pode descrever os processos de intercalação lamelar (Kryszewski, 2000).



Desse modo, as redes hospedeiras sujeitas às reações de troca iônica e solvatação estão relacionadas o fato de que o processo de solvatação de cátions se mostra frequentemente como a etapa preliminar das reações de troca de íons. A versatilidade das espécies catiônicas predomina em relação as aniônicas em virtude do tamanho dos ânions e da capacidade restrita de solvatação dos mesmos. Já as redes hospedeiras neutras também conhecidas por serem eletricamente isolantes sofrem dois tipos de reações: absorção de espécies de carga neutra e a chamada “reação de enxerto”, sendo que essa última resulta na formação de ligações covalentes das espécies intercaladas (Lerf, 2004).

As reações de intercalação são reversíveis, sendo caracterizadas como processos topoquímicos, uma vez que a integralidade da rede hospedeira é mantida, excetuando-se os casos de intercalação em interfaces neutras em que as ligações covalentes formadas no espaço interlamelar tampouco podem ser rompidas (Kryszewski, 2000; Lerf, 2004)

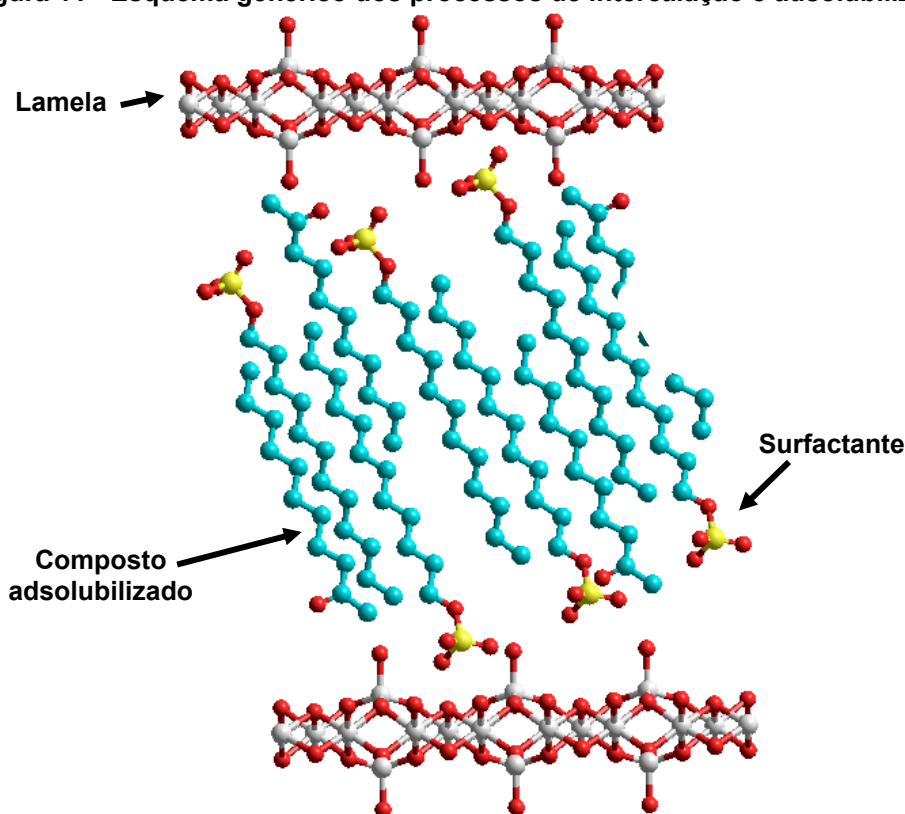
3.6 Adsolubilização

O processo de adsolubilização, conhecido como solubilização superficial e co-adsorção, é um processo caracterizado pela co-adsorção de surfactantes na interface sólido-líquido. Esse processo resulta na modificação das propriedades da superfície sólida, favorecendo a adsorção de moléculas que não são adsorvidas quando não há espécies surfactantes em contato com o sólido. Isso se deve a forte atração

eletrostática entre lamelas carregadas e os grupos que podem ser eles catiônicos ou aniônicos dos surfactantes (Farias *et al.*, 2010)

A intercalação de surfactantes, por exemplo, o dodecilsulfato de sódio (DDS), pode alterar a natureza da superfície interlamelar, de hidrofílica para hidrofóbica, além de poder aumentar o espaçamento entre as lamelas, permitindo a adsolubilização de moléculas de polaridade baixa ou não iônicas, como é o caso da 2-undecanona (Zhao, 2015). A caráter de exemplificação, o processo de intercalação e adsolubilização pode ser visualizado em um esquema simplificado na Figura 11.

Figura 11 - Esquema genérico dos processos de intercalação e adsolubilização



Fonte: Autoria própria (2025)

3.7 Intercalação/Adsorção/Adsolubilização e Liberação Controlada de Semioquímicos

Os métodos de intercalação, adsolubilização e adsorção de semioquímicos em matrizes lamelares têm sido usados com o intuito de desenvolver dispositivos de liberação controlada para os mais variados fins.

Carvalho (2021) propôs o uso de carboxilatos de cobre (II), zinco (II), manganês (II) e lantânio (III) e também de Laurato de Manganês como adsorventes

do semioquímico 2-Undecanona; os carboxilatos foram testados por 2, 8 e 15 dias à 90 °C, 100 °C e 110 °C, com proporções molares de adsorventes de 1:10, 1:30 e 1:50, entretanto, as temperaturas afetaram negativamente a adsorção. Sendo o melhor resultado o realizado em 15 dias à 90 °C com 1:50 de equivalente molar, na qual foram adsorvidos 1,13 mg de 2-Undecanona.

O trabalho de Whang e Tonelli (2008) se baseou na inclusão de 2-undecanona nas cavidades da α -ciclodextrina por co-precipitação, auxiliando na formação de um complexo de inclusão cristalino, resultando na liberação de 60% dessa cetona em 24 horas, o que corresponde a uma melhora de 37% no desempenho de liberação.

A liberação controlada do feromônio de agregação Rincoforol, por meio de matrizes orgânicas e inorgânicas baseadas em zeólitas e amilose, se mostrou promissora, já que as duas zeólitas juntas tiveram um período de liberação de até 180 dias (VIANA, 2018).

Menezes (2021) também avaliou a capacidade adsortiva do carvão ativado do endocarpo do coco de dendê na incorporação do feromônio Rincoforol para liberação controlada do feromônio em campo, verificando que o feromônio em *Eppendorf* possuiu perda de massa de 10,91% a 17,78%, condições que favorecem a liberação controlada do feromônio.

A liberação controlada de semioquímicos também foi pauta do trabalho de Ribeiro *et al.* (2017), sendo utilizada a metodologia sol-gel para preparar septos de borracha em partículas de sílica modeladas em escala nanométrica. A liberação ocorreu de 9 a 12 dias, com 1% de perda da massa total impregnada.

Ademais, outra pesquisa teve foco em biofilmes de acetato de celulose, incorporados com laponita e diferentes aleloquímicos tais como 2-tridecanona, 3-tridecanona, 2-undecanona para aplicação no controle da praga do tomateiro, chamada de tuta absoluta, sendo está realizada por Oliveira (2022). Os resultados mostraram que os filmes com 3-tridecanona e 2-undecanona indicam repelência significativa (p -valor < 0,001) de 6 dias após a liberação dos insetos adultos em áreas em que o composto sintetizado foi aplicado. Com isso, os autores concluíram que os filmes desenvolvidos são potenciais repelentes da praga em questão.

O estudo de poli (ésteres) hiperramificados conjugados com a 2-undecanona e o ácido salicílico para entrega sustentada de moléculas pequenas pautado por Zhang *et al.* (2018), resultou no fato de que ambos os ativos contendo o feromônio

demonstraram ser liberados ao longo de 24 horas por hidrólise, seja química ou enzimática.

Um estudo caracterizado pelo preparo e avaliação do comportamento de liberação do pesticida clorpirifós utilizando o método de adsorção em hidroxinitrato de zinco lamelar intercalado com dodecilbenzenosulfonato mostrou uma liberação rápida em 15 minutos, estabilizando em até 360 min (MEHL *et al.*, 2014).

Em outro viés, no estudo realizado com autoria de Santos (2022), o foco foi estudar como iscas atrativas a base de biopolímero como a quitosana e a lignina impregnados com o octanoato de etila (OE) atraem duas espécies de moscas-das-frutas: a *Ceratitis capitata* e a *Anastrepha fraterculus*. Os resultados concluíram que sistemas formulados tiveram perda de massa entre 30% a 53%, indício de que esses materiais podem ser utilizados como carreadores de semioquímicos atrativos para moscas-das-frutas.

Com foco na ecoquímica, Batista (2019), avaliou como um nanocompósito co-encapsulado contendo o bioativo em associação ao Rincoforol poderia auxiliar nas Infestações fúngicas causadas pela broca-do-olho-do-coqueiro (*Rhynchophorus palmarum*). Os resultados apontaram um potencial no impedimento do crescimento de alguns tipos de fungos onde apenas um espécime germinou após 66 horas.

Já o trabalho de Fincheira *et al.* (2021) visou a formulação de um transportador de liberação controlada para 2-undecanona e 2-tridecanona, com base em nanopartículas lipídicas sólidas para aumentar o crescimento de mudas de *Lactuca sativa* e *Solanum lycopersicum*. As partículas lipídicas sólidas são um nanocarreador eficaz para a aplicação das cetonas em questão pois auxiliaram no crescimento de 11% a 33% das raízes de *L. sativa* e *S. lycopersicum* durante a fase de muda.

Em adição, a pesquisa realizada por Rozita *et al.* (2023), trouxe como objetivo a síntese, caracterização e avaliação do feromônio ácido lignocérico intercalado em hidróxido de zinco lamelar formando um novo nanohíbrido, sendo que os resultados conferem ao nanohíbrido liberação sustentada rápida nos primeiros 100 min atingindo o equilíbrio de 500 min a 700 min, sendo esse composto considerado seguro para a germinação de plantas.

Em outra perspectiva, o objetivo do trabalho de Monteiro *et al.* (2022), foi de realizar uma prospecção tecnológica a respeito de produtos que propiciem uma liberação controlada de feromônios por meio de patentes ativas contendo os descritores de interesse, sendo que os resultados apontaram uma empresa americana

a Dow AgroScience possui 7 famílias de patentes em diferentes domínios tecnológicos.

Portanto, os estudos analisados mostraram viabilidade e resultados satisfatórios na liberação sustentada de compostos de interesse na agricultura. Assim, o presente estudo se baseia no desenvolvimento de um nanohíbrido de liberação prolongada por meio da adsorubilização de 2-UN em matriz lamelar de zinco com potencial de aplicado para o controle da praga do morangueiro, sendo essa, uma lacuna que ainda se mostra como inexplorada na literatura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para as reações de síntese do hidroxinitrato de zinco (HNZ) intercalado com o surfactante dodecilsulfato de sódio bem como a adsolubilização do feromônio 2-undecanona na matriz (HSL/DDS) os reagentes utilizados foram o nitrato de zinco hexahidratado (Dinâmica® – P.A 96% – 103%); Dodecilsulfato de sódio (Alphatec – P.A 90%); 2-undecanone (Sigma-Aldrich – P.A \geq 98%); hidróxido de sódio (micropérolas) (Dinâmica® – P.A 98%); álcool etílico absoluto puro (Dinâmica® – P.A 99,5%); éter etílico (Alphatec – P.A 99,8%). Os mesmos possuem grau comercial e analítico e não passarão por tratamentos prévios.

Todos os procedimentos de síntese do composto de intercalação foram baseados no método proposto por (Marangoni, 2009), a técnica de adsolubilização de 2-undecanona em matriz lamelar de zinco (HSL/DDS) foi adaptada de Cursino *et al.* (2013). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais e Fenômenos de Interface (LaMaFI) alocado na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Campus Medianeira, Paraná, Brasil. Ademais, algumas caracterizações das amostras se realizam na Central Analítica Multiusuário de Medianeira bem como outros laboratórios da mesma universidade. As análises de difratometria de raios X foram realizadas no laboratório parceiro da Universidade Federal da Integração Latino – Americana (UNILA).

4.1 Processos de Sínteses: Intercalação e Adsolubilização

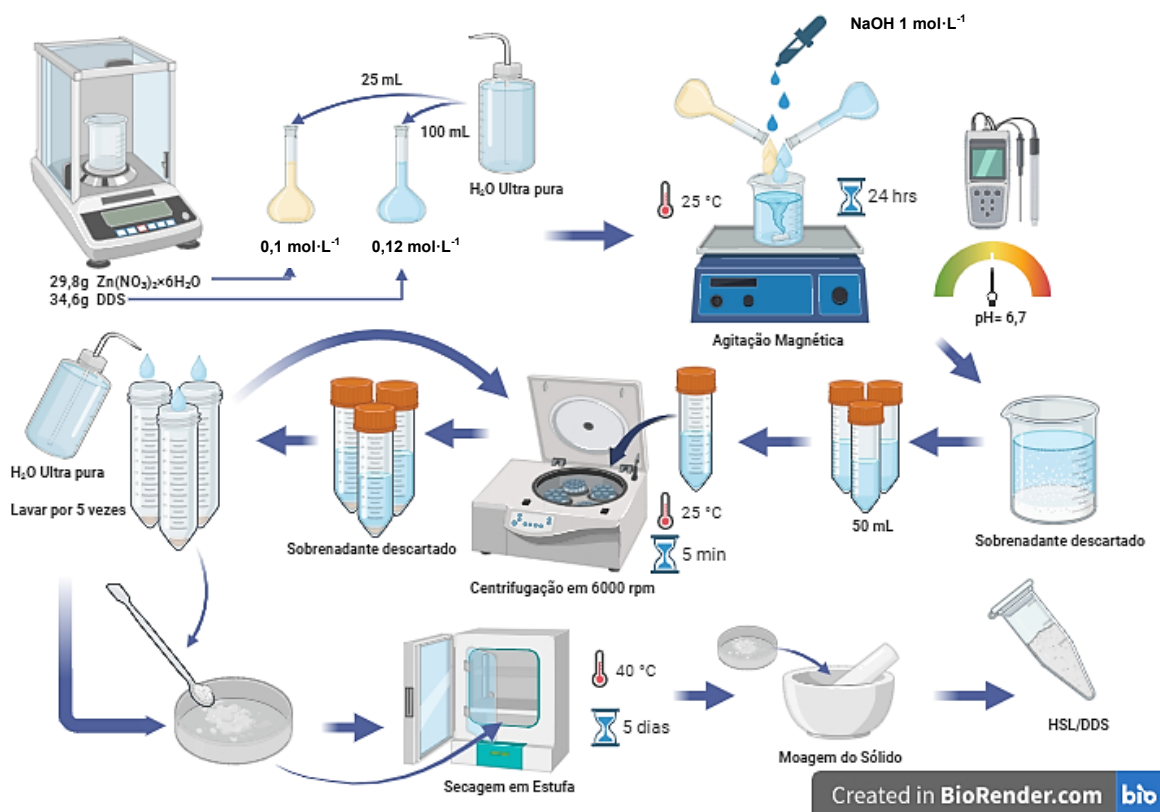
4.1.1 Síntese do Hidroxissal Lamelar Intercalado com o Surfactante

A síntese de hidroxinitrato de zinco (HNZ) intercalado com dodecilsulfato de sódio (DDS) se iniciou por meio do preparo de 25 mL de uma solução contendo 0,1 mol de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sendo 29,8g desse composto solubilizado em 25 mL de água ultrapura. Posteriormente, foi preparada uma solução de 0,12 mol de DDS em 100 ml e água ultrapura, considerando a capacidade reacional de troca iônica do composto com um excesso de 3 vezes. Em um béquer de 600 mL foi inserido a solução de DDS e adicionadas simultaneamente sob agitação magnética constante as soluções de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaOH, com ajuste para manutenção do pH em 6,7, sendo ele corrigido com uma solução de NaOH 1 mol·L⁻¹. Deve-se

ressaltar o cuidado para que a solução não ultrapasse a neutralidade no pH evitando a formação de óxido de zinco indesejado nessa reação bem como a agitação vigorosa e ininterrupta por 24 horas. Esse sistema se caracteriza como uma reação de co-precipitação a temperatura ambiente.

Após um dia, o sobrenadante da mistura formada no béquer foi descartado e o sólido foi transferido para tubos plásticos de 50 mL e levados para a centrifuga por 5 min a 25 °C em 6000 rpm, o sobrenadante foi descartado novamente e os sólidos foram lavados com água ultrapura por 5 vezes até que não tivesse mais espuma presente. Os sólidos foram transferidos para uma placa de petri e secos em estufa a 40 °C por 5 dias. Após a secagem se formaram cristais de cor esbranquiçada que foram moídos com auxílio de almofariz e pistilo, formando o produto denominado HSL/DDS. O processo de síntese é representado na Figura 13.

Figura 12 - Diagrama da síntese de intercalação do DDS em HNZ



Fonte: Autoria Própria (2023)

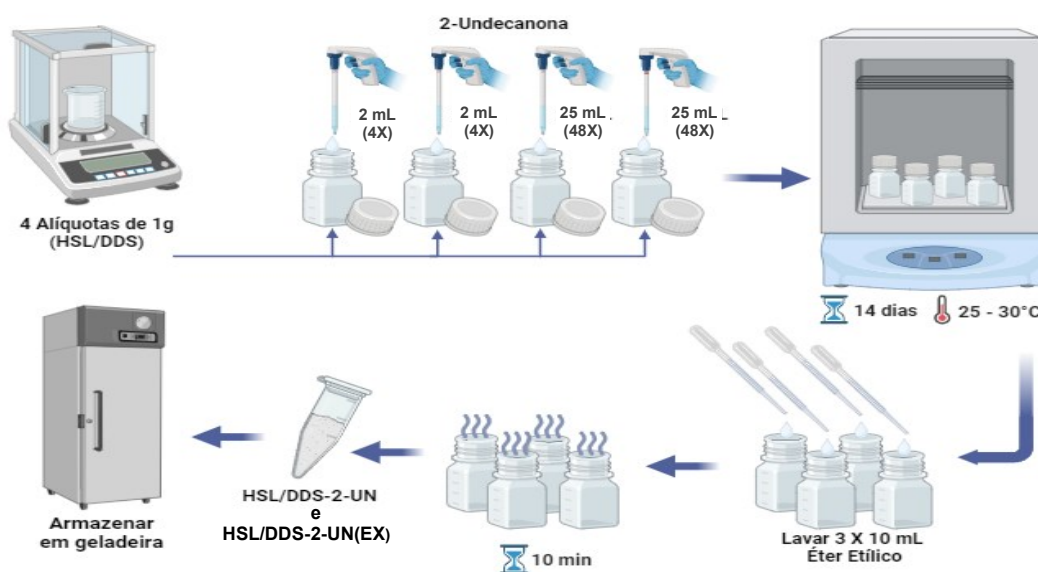
4.1.2 Adsolubilização do Feromônio na Matriz (HSL/DDS)

A adsolubilização da 2-undecanona (2-UN) na matriz inorgânica foi realizada pesando-se quatro alíquotas do sólido de intercalação (HSL/DDS) com massa 1,2, 1,3, 1,1 e 1,4 g, sendo as duas primeiras depositadas em cadinhos de porcelana onde se adicionou 2 mL de 2-undecanona (resultando em uma concentração de $0,0096 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), considerando um excesso de quatro vezes em relação a capacidade de troca iônica do composto. As outras alíquotas, também depositadas em cadinhos de porcelana, foram submetidas a um excesso de 48 vezes, cerca de 25 mL, sendo agora uma solução de $0,0119 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ do feromônio.

Os 4 sistemas foram lacrados com parafilm M, reservados em local seco ao abrigo de luz e a temperatura ambiente $25\text{ }^{\circ}\text{C} - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 14 dias. Após esse período, as amostras foram lavadas três vezes com 10 mL de éter etílico, secas por 10 min a temperatura ambiente e os sólidos finais depositados em *ependorf* devidamente lacrados e guardados em um refrigerador com temperaturas abaixo de $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, formando os sólidos finais HSL/DDS-2UN e HSL/DDS-2UN (EX).

O processo para a adsolubilização do feromônio é ilustrado pela Figura 14. A amostra Hidroxissal lamelar intercalado com dodecilsulfato e adsolubilizado com a 2-undecanona armazenado HSL/DDS-2UN(2019) foi previamente sintetizada pela grupo Química de Interfaces, Catálises e Energias Renováveis em 2019.

Figura 13 - Diagrama do processo de adsolubilização da 2-Undecanona na matriz de intercalação



Fonte: Autoria Própria

4.2 Caracterizações das Amostras

Para as amostras sólidas obtidas mediante intercalação do DDS em HNZ e adsorubilização de 2-UN nessa mesma matriz, foram realizadas caracterizações por meio de difratometria de raios X, análises termogravimétricas com calorimetria diferencial de varredura (TGA/DSC), espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR) e microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva. Os gráficos das análises foram gerados e tratados no software Origin.

Para as análises difratométricas de raios X utilizou o método do pó realizado em um difratômetro Empyrean com fonte de radiação de $K\alpha Cu$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente a 30 mA e tensão de 40 kV com ângulo de 3° a 50° .

Todas as medidas de TGA foram realizadas em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA 6000 Thermal-Analyzer fazendo o uso de cadinhos de Al_2O_3 de 50 μL , fluxo de oxigênio de 20 $mL \cdot min^{-1}$, velocidade de aquecimento 10 $^\circ C \cdot min^{-1}$, medida entre 40 e 995 $^\circ C$. Foram utilizadas massas equivalentes de cada amostra de 4 a 8 mg para as análises.

As medidas de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho foram realizadas em Espectrômetro (FTIR) Perkin Elmer, Modelo Frontier, com acessório de reflectância total atenuada (ATR) empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe), com acumulação de 4 varreduras com resolução 4 cm^{-1} na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} .

A morfologia dos compostos foi investigada usando varredura microscopia eletrônica (MEV) registrada em aparelho FE-SEM, TESCAN modelo VEGA 3. As imagens de mapeamento elementar foram obtidas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplada ao SEM Zeiss EVO-MA10.

4.3 Estudos Cinéticos dos Ensaios de Liberação de 2-undecanona

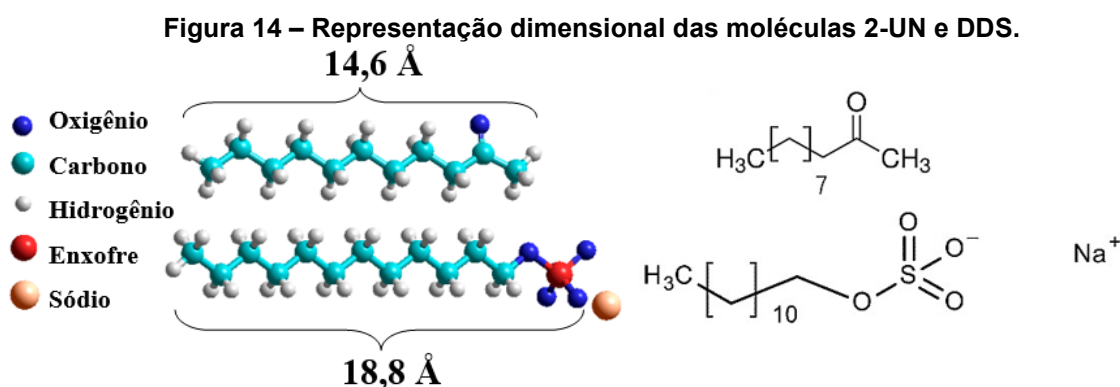
Para realizar os estudos da cinética de liberação do feromônio 2-undecanona foram realizados ensaios isotérmicos em TGA com temperatura constante de 45 $^\circ C$ em um tempo de 144 horas (6 dias) para as amostras 2-UN, HSL/DDS-2UN, HSL/DDS-2UN(EX) e HSL/DDS-2UN(2019), sendo utilizado o mesmo equipamento e condições de caracterização das amostras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações de áreas superficiais e estruturais

5.1.1 Difratoimetria de raios X (DRX)

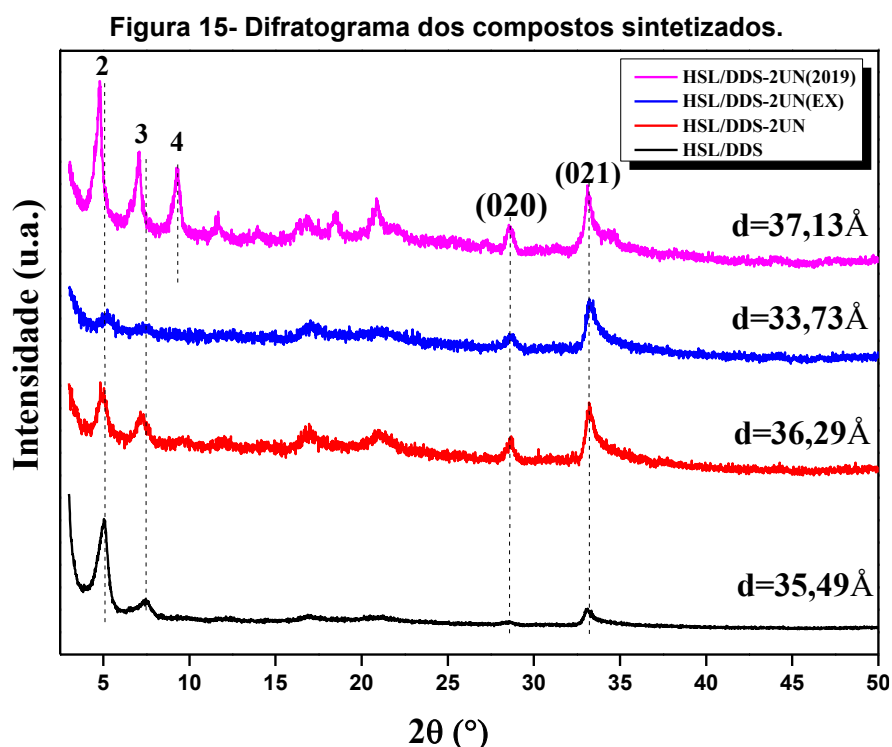
As amostras caracterizadas englobam a matriz intercalada HSL/DDS bem como a mesma adsolubilizada com um excesso de 4 vezes HSL/DDS-2-UN e com um excesso 48 vezes HSL/DDS-2-UN(EX); as duas moléculas utilizadas nesses processos reacionais DDS e 2-UN possuem suas dimensões calculadas e estruturas representadas pelo software *Hyperchem* na (Figura 16). A amostra HSL/DDS-2-UN(2019) sintetizada em 2019 foi caracterizada com intuito averiguar mudanças nas estruturas físicas dos sólidos e na liberação lenta do feromônio, isso considerando a diferença no tempo de armazenamento quando comparado com as matrizes sintetizadas recentemente.



Fonte: Autoria própria (2025)

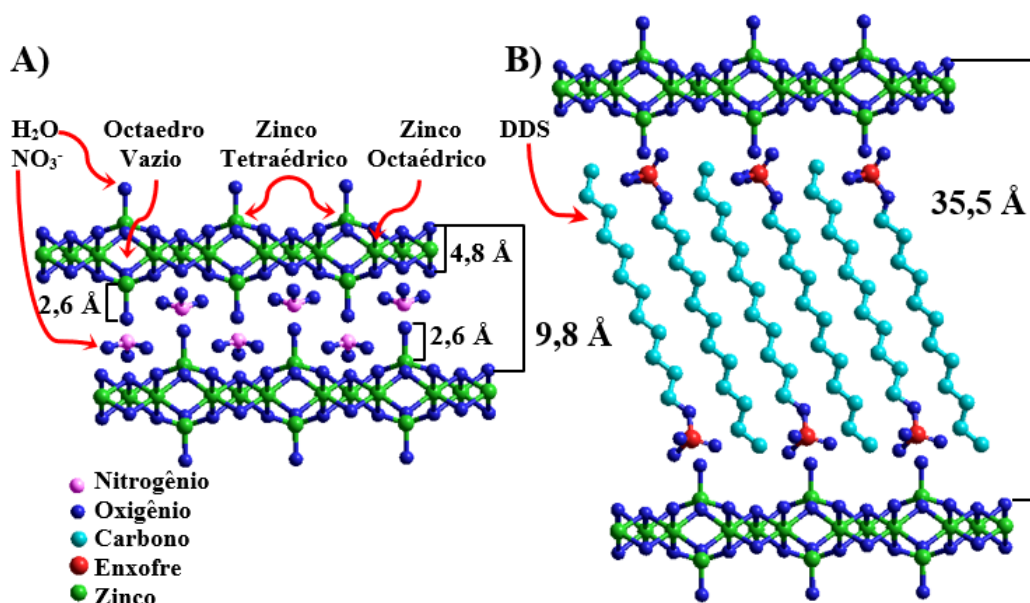
De acordo com o difratograma da Figura 17, referente à amostra HSL/DDS, é possível observar a existência de ordem de repetição em relação ao empilhamento das lamelas com picos em $7,5^\circ$, 5° e $2,5^\circ$ de 2θ , onde esse último permanece fora do limite de detecção do equipamento, sendo calculado teoricamente em relação aos demais ângulos. Os outros compostos abrangem semelhança na ordem repetitiva com singelas alterações em seus ângulos esses padrões demonstram preservação da estrutura lamelar da matriz inicial após a intercalação do surfactante, como também, os processos de adsolubilização do feromônio (Cursino, 2013).

Nesse sentido, a averiguação de que a estrutura lamelar da matriz inicial está preservada é reforçada pela análise dos picos em 28° e $33,1^\circ$ de 2θ em virtude dos planos (020) e (021) indexados pelos índices de Miller-Bravais (hkl) demonstrados na relação 24-1460 do Comitê Conjunto de Padrões de Difração em Pó (JCPDS) para o HNZ; as resultantes dessas análises inferem que a presença desses planos com índices k e l não afetam diretamente o plano de reflexão basal, uma vez que é o índice h que representa modificações na direção do empilhamento das lamelas e os demais índices k e l representam alterações no seguimento de ligações que formam as lamelas (Cursino *et al.*, 2015; WYPYCH *et al.*, 2005).



A formação lamelar do Hidroxinitrato de Zinco (HNZ) se caracteriza pela disposição de duas camadas de tetraedros de Zinco com altura de $2,6 \text{ \AA}$, além dos zínco octaédricos com espessura de $4,8 \text{ \AA}$, computando, também, o valor do ânion em questão, resulta em um distanciamento basal de $9,8 \text{ \AA}$, como mostra a (Figura 18-a); valor esse que também se faz presente na ficha (JCPDS) e que se correlaciona com a intensidade do pico em $9,16^\circ$ de 2θ devido à indexação do plano (200) com $h = 2$, o que caracteriza a formação da fase cristalina do HNZ e boa cristalinidade (CURSINO *et al.*, 2021; WYPYCH, 2005).

Figura 16 – Representação estrutural do HNZ (a) e do HSL/DDS (b).



Fonte: Autoria própria (2025)

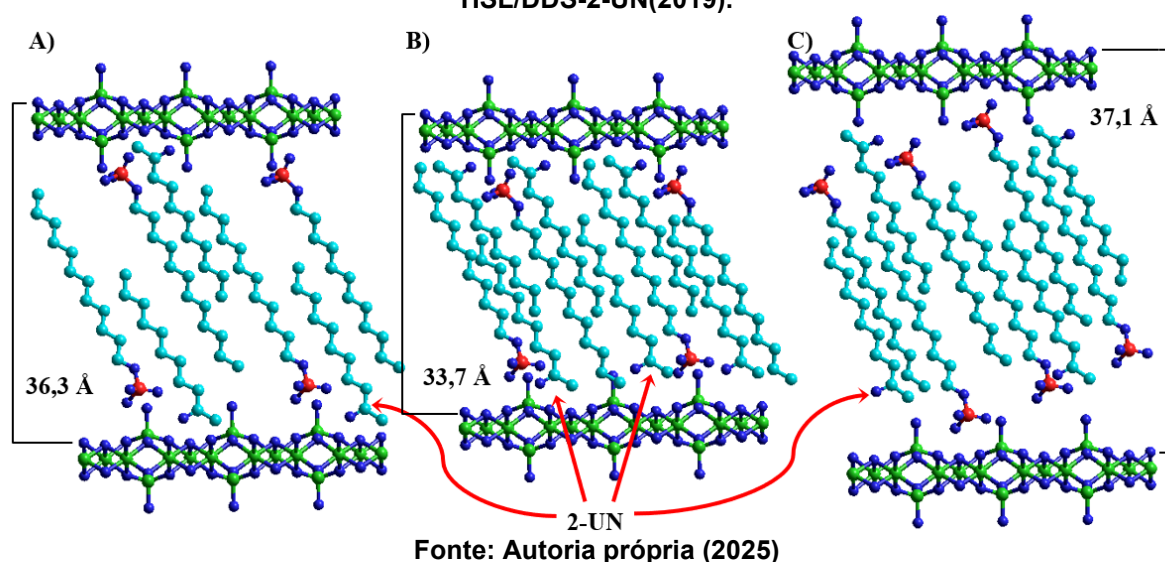
Para relacionar o distanciamento lamelar de ambos os compostos representados na (Figura 18) foram realizados cálculos a partir da Lei de Bragg, equação essa bastante utilizada nos estudos de difração de raios X em amostras sólidas e que está representada na (Equação 3). Sendo n um número natural inteiro que representa a ordem de reflexão e que consiste com o fato de que o ângulo do feixe difratado $sen(\theta)$ não pode exceder a unidade, λ é o comprimento de onda do feixe da radiação incidente $K\alpha Cu$ (1,5406 Å) e d é o parâmetro de distanciamento Interatômico/interlamelar. Entretanto, para que essa lei seja satisfeita a interferência entre as ondas difratadas deve ser de natureza construtiva produzindo um feixe de maior intensidade (CALLISTER, 2020).

$$d = \frac{n\lambda}{2sen(\theta)} \quad \text{Equação 4}$$

A distância interlamelar do produto de intercalação (HSL/DDS) teve nos cálculos um resultado de 35,5 Å, isso representa um aumento de 25,5 Å em relação à distância entre as lamelas do HNZ o que comprova eficiência na intercalação das moléculas no espaço interlamelar (Figura 18-b). Esse resultado se torna ainda mais expressivo considerando que o valor teórico do distanciamento basal previsto seria de 28,8 Å, valor esse estimado pela soma das dimensões moleculares do DDS (18,8 Å) e da espessura lamelar do HNZ (4,8 Å) mais (2 x 2,6 Å) para os tetraedros de Zinco da mesma matriz (ZHAO; NAGY, 2004; CARLINO,1997).

Em sequência, os sólidos adsolubilizados com 2-UN obtiveram pequenas diferenças no distanciamento lamelar. Os compostos HSL/DDS-2-UN com 36,3 Å e o HSL/DDS-2-UN(2019) com 37,1 Å obtiveram um aumento com relação à matriz precursora, HSL/DDS, de 0,8 Å e 1,6 Å, respectivamente demonstrado na (Figura 19-a,c), esse aumento decorre na eficiência da adsolubilização e evidencia que a 2-UN se encontra adsolubilizada no meio interlamelar realizando interações com o surfactante intercalado. Como a 2-UN é caracterizada por ser uma molécula apolar com ausência de carga formal, uma alternativa de interação no meio interlamelar seria por meio de forças fracas de Van der Waals.

Figura 17 – Representação estrutural do HSL/DDS-2-UN (a), do HSL/DDS-2-UN(EX) (b) e do HSL/DDS-2-UN(2019).

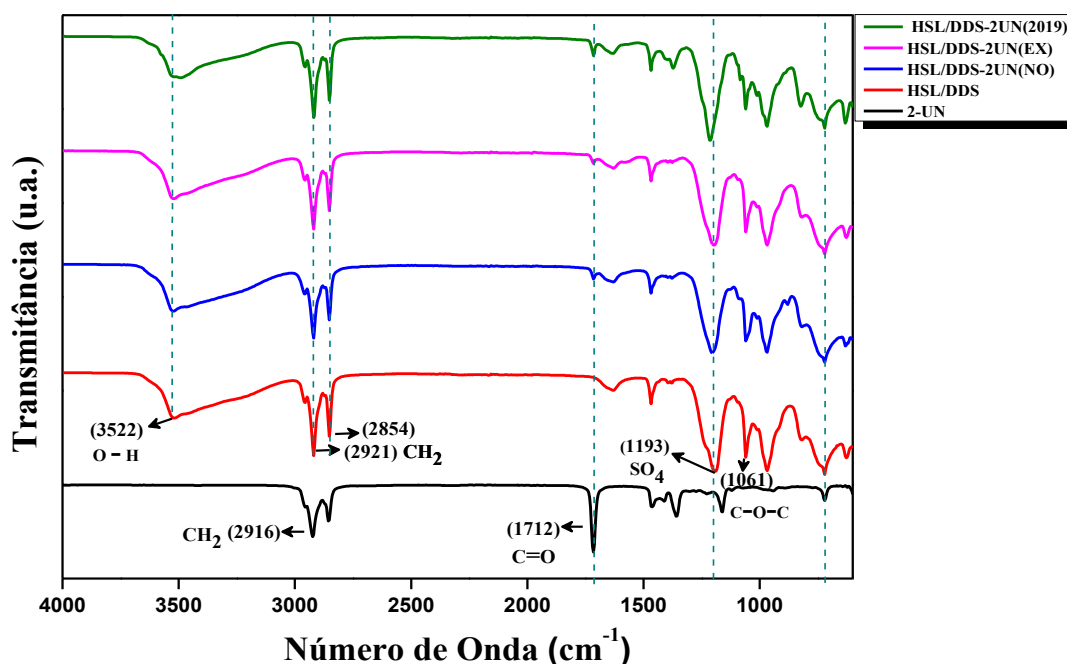


A amostra HSL/DDS-2-UN(EX), demonstrada na (Figura 19-b), possui uma distância basal de 33,7 Å, isso representa uma contração do sistema lamelar HSL/DDS-2-UN de 2,6 Å o que pode ser resultado da adsolubilização com 48 vezes de excesso da 2-UN o que possibilitou um rearranjo molecular entre as lamelas aumentando o grau de interdigitalização.

5.1.2 Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier e acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR)

Os espectros de infravermelho auxiliaram na identificação dos principais grupos funcionais presentes nas estruturas estudadas, como o caso da banda característica de carbonilas C=O em 1712 cm^{-1} bastante evidente para a 2-UN e mais singela para os demais compostos, comprovando a eficiência na adsorubilização do feromônio para as matrizes HSL/DDS-2UN, HSL/DDS-2UN(EX) e HSL/DDS-2UN(2019); nesta última a 2-UN presente na estrutura infere que sob condições adequadas de armazenamento o feromônio continua preservado na matriz intercalada.

Figura 18 - Espectros FTIR dos Compostos Sintetizados



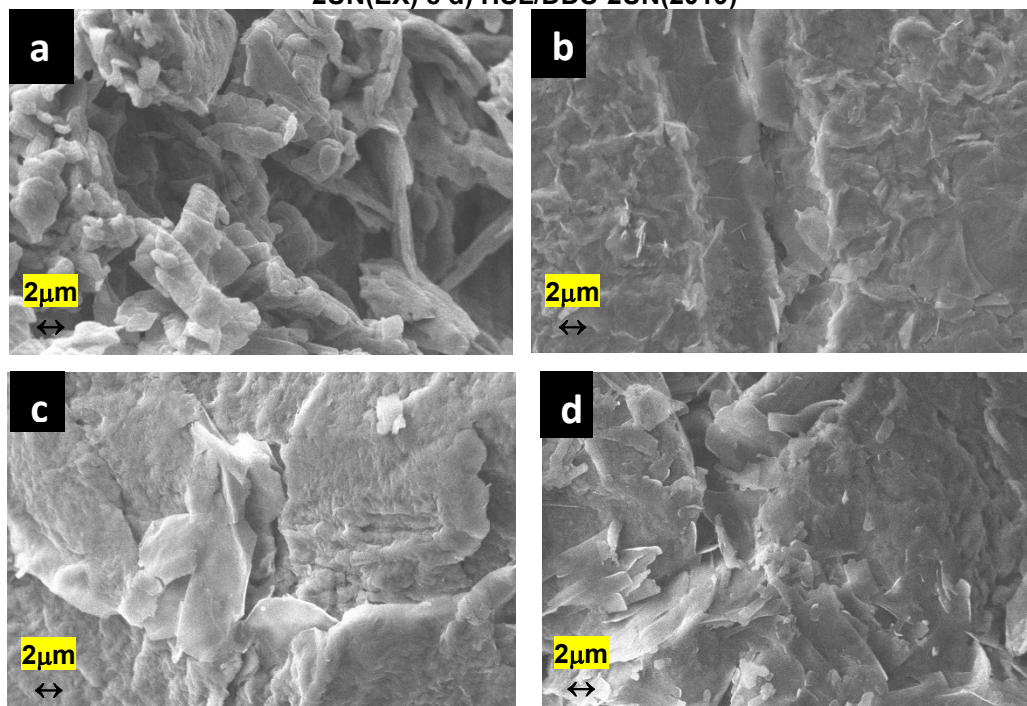
Fonte: Autoria Própria (2025)

Além disso, a banda ampla que compreende a faixa de $3200\text{ a }3600\text{ cm}^{-1}$ corresponde aos grupamentos hidróxido presentes na matriz lamelar (Figura 20). O estiramento de CH_2 das cadeias alquílicas do DDS investigado nas bandas de 2921 e 2854 cm^{-1} também está presente, assim como, o sinal em 1193 cm^{-1} que pode ser atribuído à vibração dos ânions sulfato (SO_4^{2-}) o que auxilia na comprovação da intercalação do surfactante na matriz hidroxissal, a banda em 1061 cm^{-1} está relacionada ao estiramento assimétrico do éter C-O-C utilizado na lavagem dos produtos de adsorubilização (LEE; CHOI; KIM, 2010).

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas da matriz de hidroxinitrato de zinco intercalada com dodecilsulfato de sódio e do sistema adsolubilizadas com a 2-undecanona (2-UN) estão mostrados na Figura 14. Após a intercalação (Figura 14-a), a morfologia de lamelas empilhadas características da estrutura cristalina do HSL ainda se mantiveram preservadas devido à presença de placas finas com cantos levemente arredondados que se sobrepõem ao longo da estrutura (Lee; Choi; Kim, 2010; Nogueira *et al.*, 2017; Jaerger *et al.*, 2014). Além disso, modificações como a formação de aglomerados irregulares e regiões rugosas e porosas decorrem das interações hidrofóbicas do surfactante entre as lamelas da matriz HNZ (Zhang; Wen; Wang, 2007; Chaara, 2011). Com a adsolubilização da 2-UN, a superfície tornou-se mais compacta, com aglomerados de placas finas heterogêneos e ainda espaços rugosos distribuídos ao longo do sistema híbrido HSL/DDS (Figura 14-b). Isso pode indicar o preenchimento das áreas porosas da matriz de intercalação pela 2-UN, além da distribuição razoável de 2-UN (Cursino, 2014; Domanska; Paduszyński; Niszczoła, 2011).

Figura 19 – Micrografias com 2 μ m de ampliação a) HSL/DDS, b) HSL/DDS-2UN, c) HSL/DDS-2UN(EX) e d) HSL/DDS-2UN(2019)



Fonte: Autoria própria (2025)

Na amostra com 48 vezes o excesso de 2-UN foi observado (Figura 14-c) uma maior incidência das características da amostra HSL/DDS-2UN como o aumento expressivo na desordem estrutural, caracterizado pela formação de aglomerados maiores e mais heterogêneos, bem como é possível observar que a superfície se tornou consideravelmente mais rugosa com partículas de tamanhos variados distribuídos de forma irregular. Além disso, a sobrecarga do composto orgânico parece ter gerado pequenas fissuras microscópicas em algumas regiões, possivelmente decorrentes de manobras mecânicas durante o processo de interação limitada entre o DDS e o excesso de 2-UN (Muda *et al.*, 2019).

Já com a amostra de 2019 (Figura 14-d) a morfologia revelou estruturas lamelares semelhantes às da Figura 14-b e c, com lamelas irregulares distribuídas de forma heterogênea e difusa pela superfície, apresentando também certa compactação (Chaara, 2011). Dessa maneira, pode-se concluir que quando comparada com a amostra HSL/DDS-2UN o sistema HSL/DDS-2UN(2019) manteve parte de sua estrutura, apesar das condições e do tempo de armazenamento.

5.1.4 Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS)

Seguindo com as caracterizações de área superficial, a técnica EDS foi empregada com o intuito de determinar a composição elementar na superfície das amostras por meio da análise conjunta dos mapas elementares. Os principais elementos detectados incluem carbono (C), oxigênio (O), enxofre (S) e zinco (Zn).

Para a matriz de intercalação HSL/DDS (Figura 15-a), o oxigênio com um percentual de (23,0%) confirma a presença dos componentes oxigenados em toda a amostra, enquanto as distribuições uniformes do enxofre (14,6%) e do centro metálico (Zn) (3,9%) sugerem eficiência no processo de intercalação, além de manter a integridade da estrutura básica da matriz lamelar (Jaerger *et al.*, 2014).

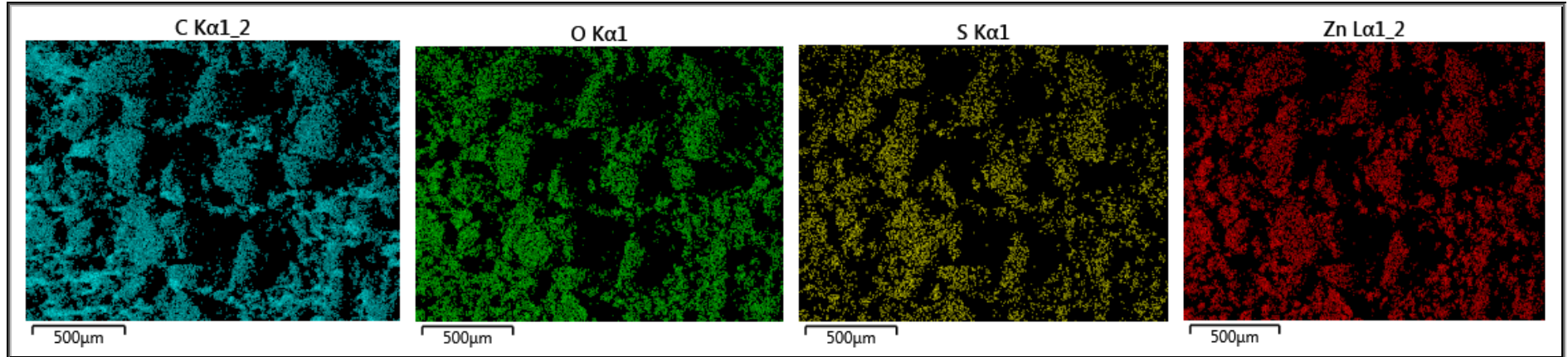
Em sequência, os mapas espectrais dos sólidos HSL/DDS-2UN e HSL/DDS-2UN(EX) (Figuras 15-b e 15-c) são visualmente semelhantes, com elementos concentrados em aglomerados. A porcentagem de O é de 30,8% para o HSL/DDS-2UN e 27,5% no HSL/DDS-2UN(EX). As proporções percentuais de (S) e (Zn) diminuem 0,3% e 5,6% de modo respectivo no sintetizado HSL/DDS-2UN(EX).

Por fim, os mapas da Figura 15-d demonstram que a amostra sintetizada em 2019 possui distribuição elementar uniforme, além de percentuais semelhantes ao

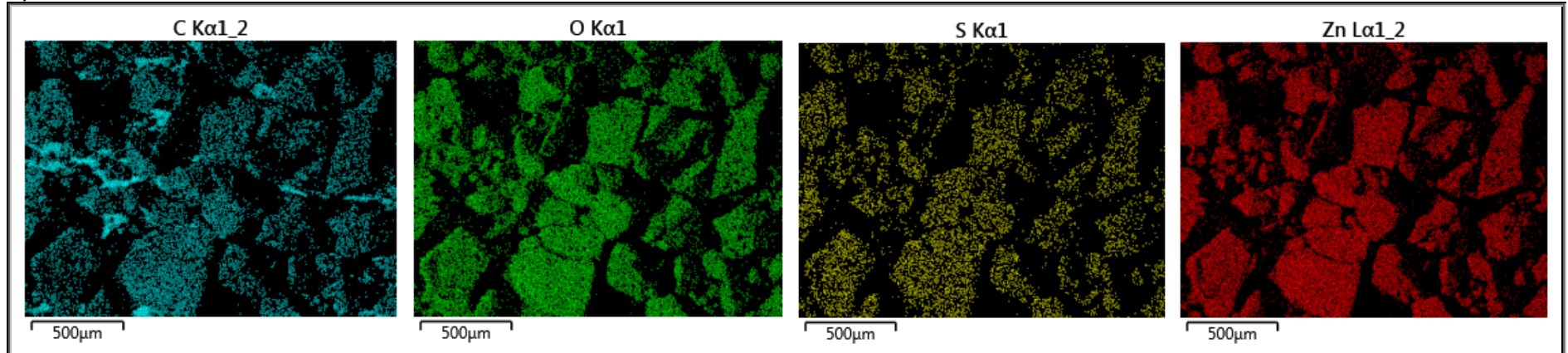
adsolubilizado HSL/DDS-2UN(EX). O (O) e (Zn) com proporções semelhantes de 25,5% e 21,2% respectivamente bem como o (S) com cerca de 2,8%. Desse modo, mesmo após 6 anos as características básicas como a uniformidade desses elementos na superfície principalmente o (Zn) sugerem certa preservação estrutural da matriz lamelar.

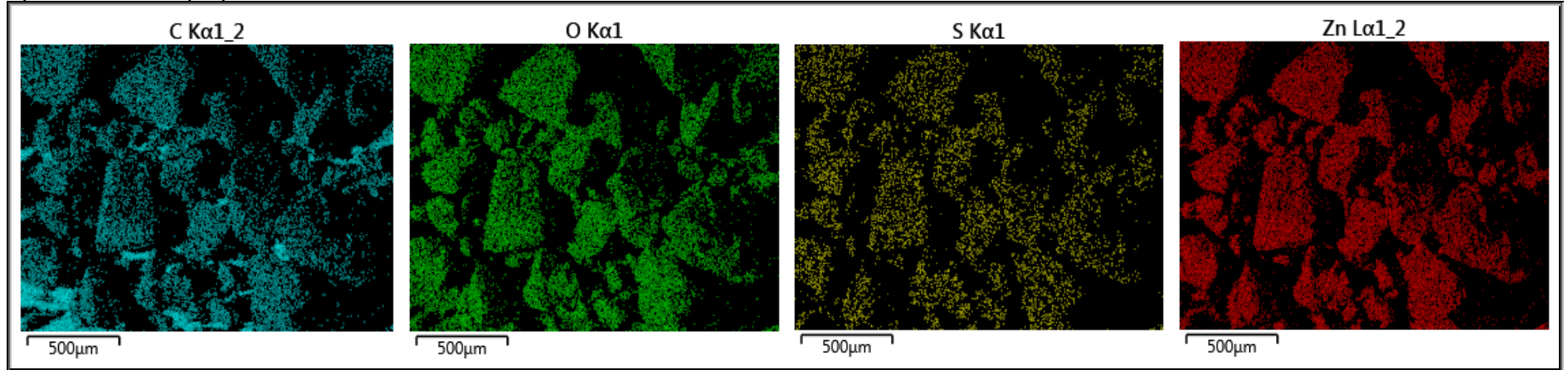
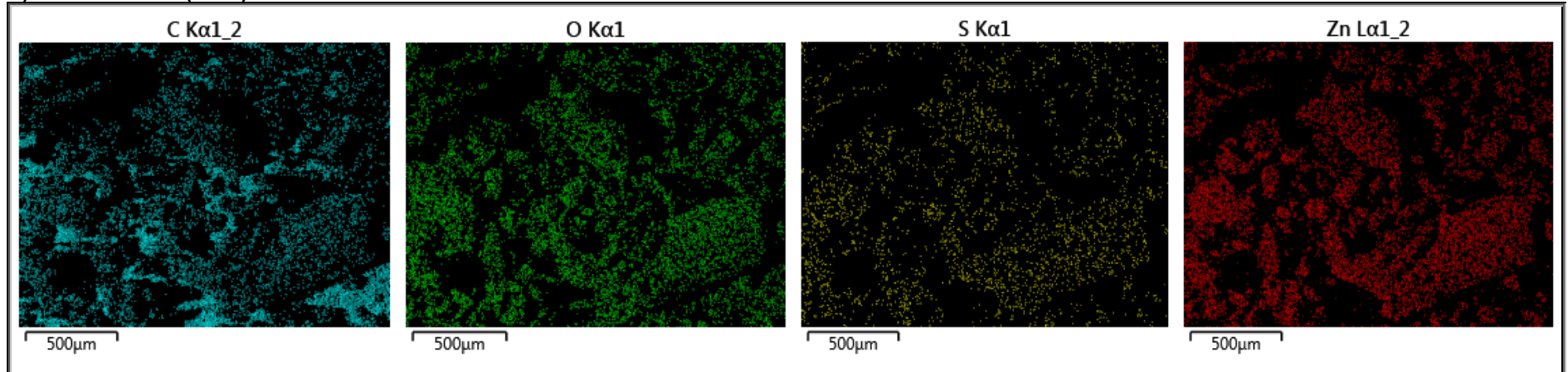
Figura 20 – Mapas elementares

A) HSL/DDS



B) HSL/DDS-2UN

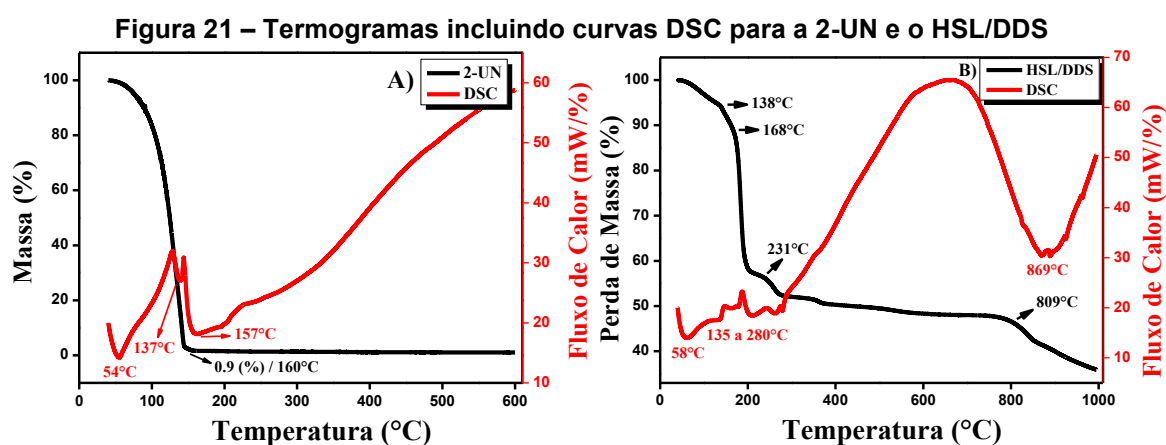


C) HSL/DDS-2UN(EX)**D) HSL/DDS-2UN(2019)**

Fonte: Autoria própria (2024)

5.1.5 Termogravimetria (TG)

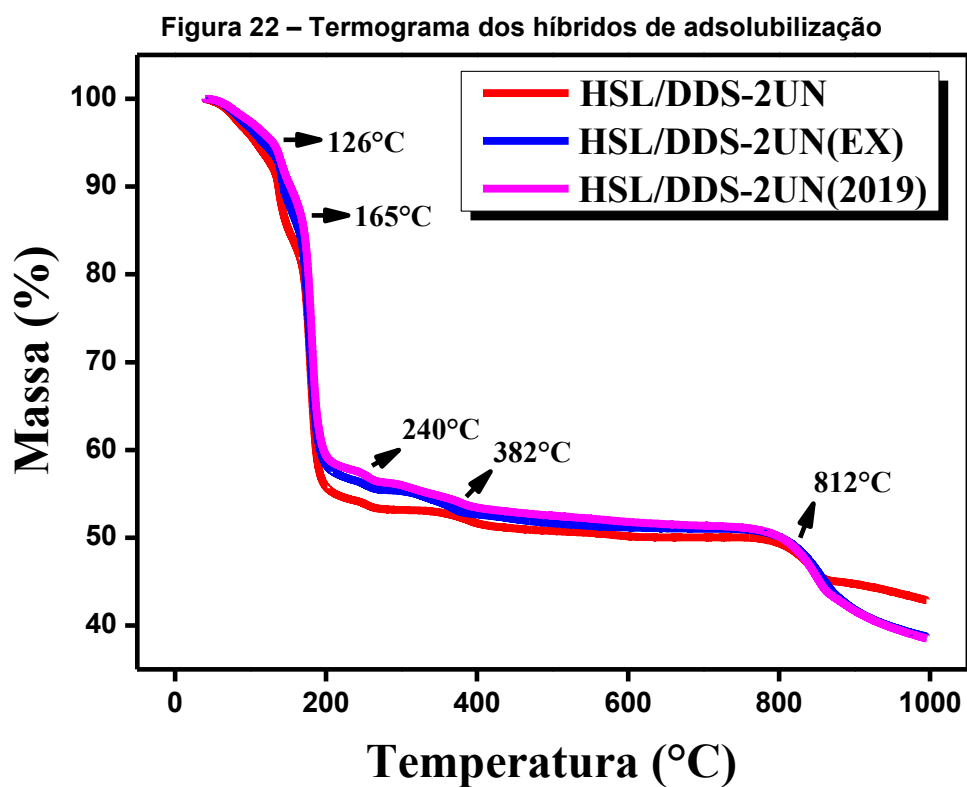
A análise das curvas para a 2-UN retratam o que já é relatado na literatura por Fincheira *et al.* (2021) Whang e Tonelli, no que diz respeito a evaporação abrupta e continua abaixo dos 160 °C de 2-UN (Figura 21-a) restando apenas 0,9% o que pode ser resquício de um subproduto de degradação que não foi totalmente volatilizado. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) indicou três eventos endotérmicos significativos ao longo da decomposição, sendo eles em 54 °C, 137 °C e 157 °C, que podem ser resultados de reorganização estrutural ou moléculas de 2-UN liberadas e que estavam fracamente adsorvidas, início de transições de estados líquido em vapor sucedendo em uma intensa volatilização e, por fim, uma decomposição leve de compostos/elementos residuais.



Fonte: Autoria própria (2025)

Já as curvas presentes na Figura 21-b indicam eventos térmicos de degradação em 138 °C e 168 °C, os quais podem ocorrer perda de águas adsorvidas ou ligadas aos componentes matriciais e também perda inicial de DDS intercalado o que é ressaltado pelo pico endotérmico em 58 °C (Jaerger, 2014). Nesse sentido, essa perda é intensificada em 231 °C e a degradação do grupamento orgânico é mais abrupta, conforme verificado na curva DSC entre 135 °C e 180 °C, visto que esses eventos são caracterizados pela absorção de calor. Ao final, um evento térmico em 809 °C indica o colapso da estrutura lamelar do HSL, a formação do óxido de zinco e a degradação de resquícios de enxofre, o que condiz com o pico DSC em 869 °C que infere eventos de recristalização para formar novas fases inorgânicas (Jaerger, 2014; Arizaga, 2007).

A Figura 22 expõe a degradação da massa dos três híbridos de adsolubilização, as interpretações se assemelham às já citadas neste tópico. Os eventos em 126 °C e 165 °C retratam novamente a perda de água adsorvida. Entre 240 °C e 382 °C, há a degradação da matéria orgânica do DDS com uma perda de massa ligeiramente maior para o HSL/DDS-2UN o que pode indicar maior grau de liberdade para as moléculas deixarem a matriz e em 812 °C ocorre uma perda adicional que pode se associar a decomposição resquícios de matéria orgânica após desestruturação do HSL (Lee, 2010; Madjin, 2020).



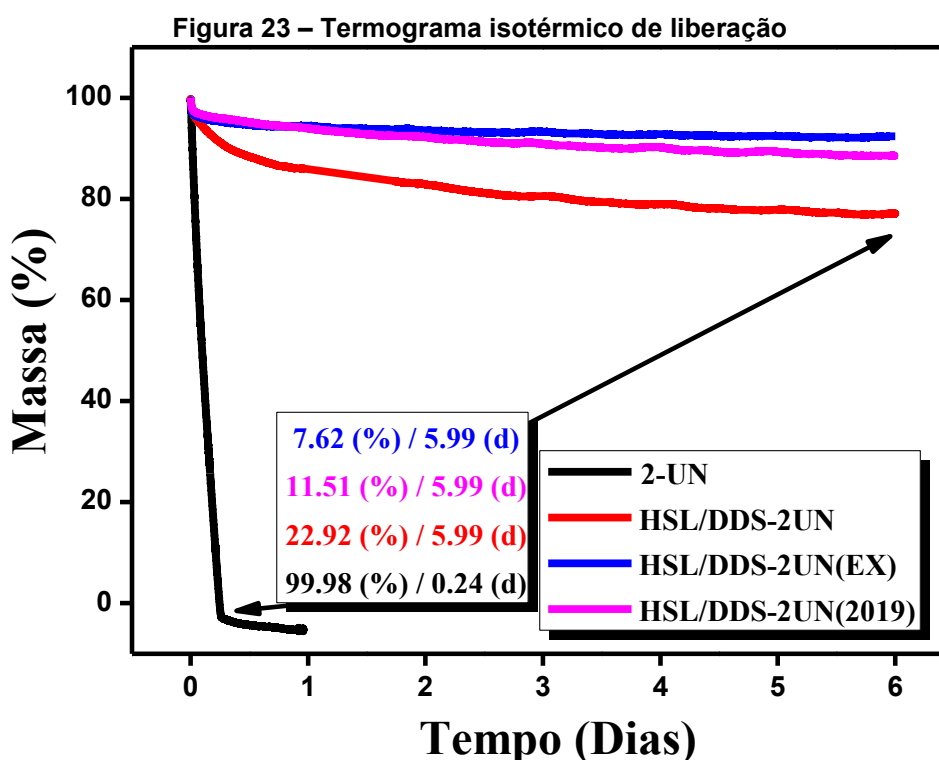
Fonte: Autoria própria (2025)

5.2 Estudos cinéticos dos ensaios de liberação

5.2.1 Isotermas de liberação prolongada

O termograma da Figura 23 exibe as curvas dos ensaios isotérmicos realizados, bem como um quadro que mostra a porcentagem de liberação final para as amostras 2-UN, HSL/DDS, HSL/DDS-2UN, HSL/DDS-2UN(EX) e HSL/DDS-2UN(2019). Desse modo, foi possível investigar a porcentagem da massa liberada em função do tempo a uma temperatura constante de 45 °C.

A curva para a 2-UN demonstrou o que já era relatado na literatura por Whang e Tonelli (2008) e Zhang *et al.* (2018), isso é, esse composto é altamente volátil e com pouco menos de 6 horas (0,24 dias) o composto foi completamente liberado e sua perda de massa foi de 17% por hora já que foi utilizado cerca de 6 mg do feromônio para a análise em questão.



Fonte: Autoria própria (2025)

Após a incorporação do feromônio na matriz de intercalação, a porcentagem de liberação do híbrido HSL/DDS-2UN foi aproximadamente 23% em 6 dias, ou seja, a liberação lenta do feromônio se mostra efetiva. É importante considerar que ainda

restaram cerca de 77,08% de massa na amostra, isso sem desconsiderar a possibilidade de ocorrer a saída de águas hidratadas por umidade que se encontram adsorvidas na superfície do material, bem como as que realizavam ligações com os componentes da matriz, além de pequenas perdas do surfactante.

Já o híbrido adsolubilizado em excesso (Figura 23) liberou apenas 7,62% de sua massa, isso infere que a liberação da 2-UN está inversamente relacionada a proporção de feromônio utilizado na síntese sendo menor em altas concentrações. Isso pode ser explicado pelo procedimento de adsolubilização com excesso do feromônio que inferiu contração no sistema lamelar já relatado nas discussões de difração de raios x. Dessa forma, a 2-UN não se difundiu no meio interlamelar com eficiência levando-a a interagir na superfície da lamela por meio de interações fracas de Van der Waals, assim o processo de lavagem com éter etílico pode ter acarretado na perda de matéria orgânica no caso da 2-UN.

A amostra HSL/DDS-2UN(2019) possui uma perda de massa percentual de 11,51%, quase metade quando comparada com a liberação do híbrido adsolubilizado recentemente (HSL/DDS-2UN). Esse comportamento sugere que ao longo do tempo, a 2-UN pode ter evaporado gradualmente da matriz ou pode ainda ter interagido com a estrutura da matriz dificultando sua liberação.

Comparando a liberação da 2-undecanona no híbrido HSL/DDS-2UN sem estar no híbrido, o período de liberação cresceu expressivamente passando para 6 dias quando se compara com o feromônio puro, exibindo um aumento no tempo de mais de 25 vezes. Dessa maneira, todos os materiais adsolubilizados se caracterizam como potenciais liberados lentos do semioquímico 2-UN.

5.2.2 Modelagem Cinética

Alguns estudos como os de Khan (2015), Silva (2023), Taghikhani (2024) e Chen (2020) utilizaram dos modelos de Higuchi e Korsmeyer-Peppas para ajustar os dados experimentais. A partir dessas referências os modelos cinéticos de Korsmeyer-Peppas equação (5) e Higuchi (6) foram selecionados para ajustar os dados dos termogramas de liberação que foram realizados para os híbridos adsolubilizados HSL/DDS-2UN, HSL/DDS-2UN(EX) e HSL/DDS-2UN (2019) (Figura 26). Para isso, assumiu-se que a massa liberada por essas amostras nos ensaios isotérmicos se caracteriza como 100% da fração de 2-UN liberada.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_{KP} \cdot t^n \quad \text{Equação 5}$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k_H \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 6}$$

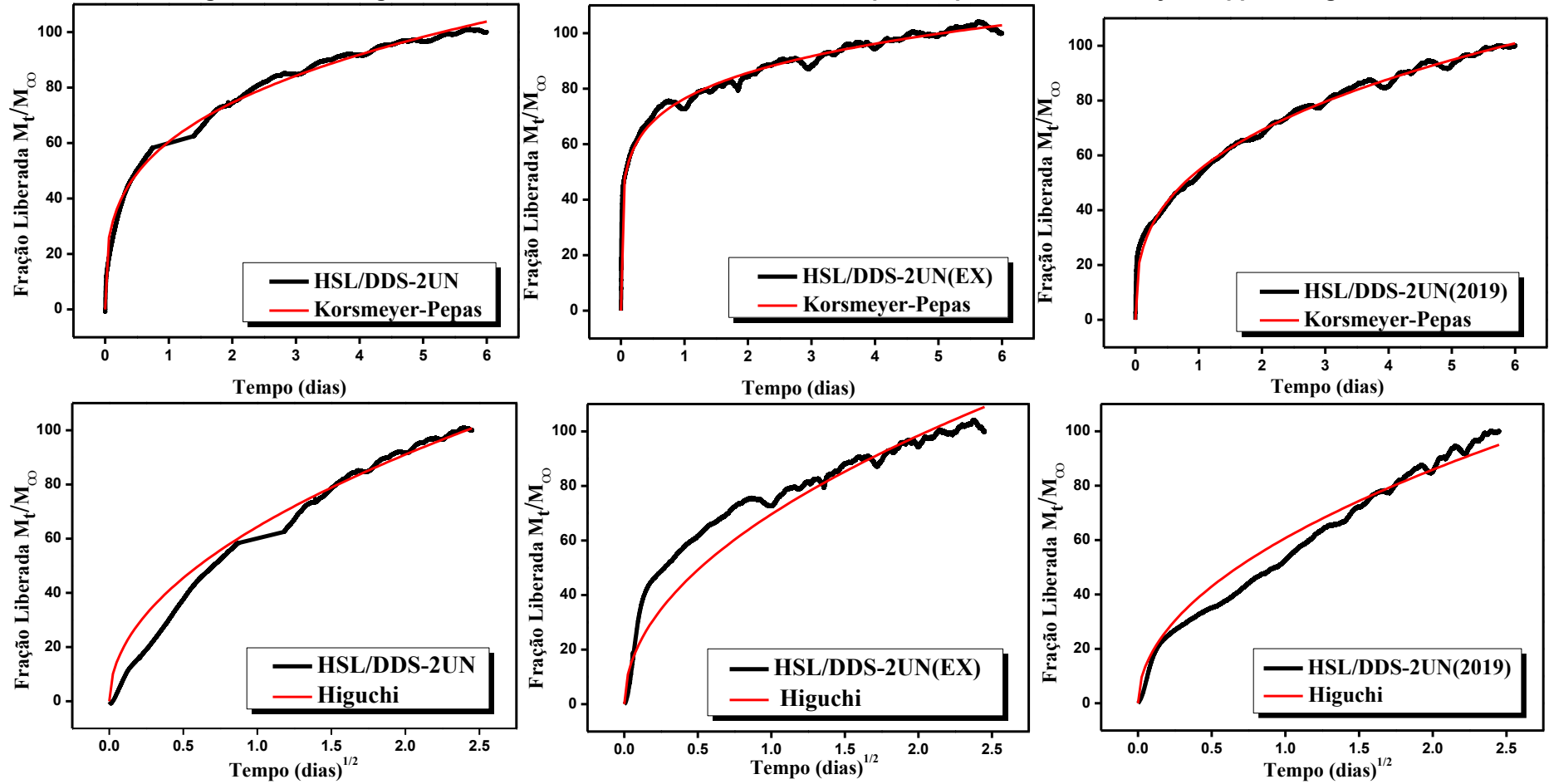
Em que M_t/M_∞ é a fração do feromônio liberada, k_{KP} é uma constante que incorpora características estruturais e geométricas do composto que está inserido na matriz, que também indica a velocidade da liberação do feromônio na matriz; quanto maior é esse valor mais rápida de é a liberação; k_H é a constante de dissolução de Higuchi que descreve a velocidade de liberação. É importante ressaltar que os valores das constantes foram ajustados para valores de tempo em dias assim a literatura pode trazê-los em proporções menores pois geralmente são retratados com tempo em horas ou minutos. O parâmetro n é o expoente de liberação, indicativo do mecanismo de liberação do feromônio; para valores de n menores ou iguais a 0,5, o mecanismo de liberação segue pela difusão de Fick, valores maiores de n , entre 0,5 e 1,0 ou igual a 1,0, a transferência de massa segue um modelo não fickiano e para valores maiores do que 1,0 o transporte é caracterizado como super-case II que descreve mudanças estruturais como relaxamento da matriz lamelar. Por último, t é o tempo que para a equação de Higuchi é o radicando de uma raiz quadrada. A difusão descreve o movimento de moléculas de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração devido ao gradiente de concentração, ou seja, um mecanismo não estacionário, já a dessorção é um processo no qual a liberação ocorre na superfície do material. Portanto, o modelo cinético de Korsmeyer-Peppas descreve mecanismos de liberação como a difusão de Fick além de abranger mecanismos não fickianos como o super-case II. Já o de Higuchi se reserva a descrever apenas mecanismos de difusão pura ficando restrito a mecanismo adicionais distintos (Costa; Lobo, 2021; Korsmeyer; Peppas, 1981).

De acordo com a Tabela 2, para o sistema HSL/DDS-2UN, o mecanismo de liberação pode ser classificado como difusão e possui velocidade de liberação relativamente rápida no início da difusão, isso de acordo com as constantes de Korsmeyer-Peppas e Higuchi respectivamente. Além do mais os modelos cinéticos utilizados exibiram coeficientes de determinação (R^2), sendo assim, os ajustes realizados nos termogramas da Figura 25 representam satisfatoriamente e os dados

experimentais. O sistema intitulado HSL/DDS-2UN(2019) também obteve R^2 de 0,99 e 0,94, sendo assim os dados também se ajustaram aos dois modelos cinéticos (Figura 26), com liberação semelhante ao HSL/DDS-2UN. Seu mecanismo também é a difusão de Fick devido ao $n < 0,5$ com pequena queda singela na velocidade de liberação inicial da 2-UN pois $k_H < 60,46$. Valores de $n < 0,45$ também são relatados por Taghikhani (2024) onde também observou difusão entre os mecanismos de administração de doxorubicina em matrizes HDL.

Já a amostra adsolubilizada em excesso não segue o mecanismo de difusão devido ao seu parâmetro n estar acima de 1,00 o que o caracteriza como rota super-case II, mecanismo esse não fickiano. A velocidade de liberação é maior como representado pelo parâmetro k_{KP} da Tabela 2, o mesmo ocorre com a difusão ao meio externo. Além disso, o modelo de Higuchi não se ajusta tal qual o modelo de Korsmeyer-Peppas devido ao fato desse modelo se restringir a difusão pura sem abranger a descrição de diferentes mecanismos de liberação (Agnes, 2003). O trabalho de Chen (2020) apresenta constantes de Korsmeyer-Peppas entre 0,8 e 0,9 o que caracterizou o mecanismo cinético de liberação de metil-eugenol de sílica mesoporosa como não fickiano. O mesmo ocorreu com o trabalho reportado por Silva (2023) onde mecanismo não fickiano de liberação do intercalado 5-Fluorouracil em nanofolhas de hidróxido duplo em camadas de Magnésio-Alumínio 2D é comprovado devido aos valores do parâmetro n de 0,5 e 0,6.

Figura 24 – Termogramas de liberação modelados cineticamente pelas equações de Korsmeyer-Pepas e Higuchi



Fonte: Autoria própria (2025)

Tabela 1– Parâmetros cinéticos e coeficientes de determinação

SISTEMAS	Higuchi		Korsmeyer-Peppas		
	k_H	R^2	n	k_{KP}	R^2
HSL/DDS-2UN	64,35	0,97	0,30	60,46	0,99
HSL/DDS-2UN(2019)	60,71	0,94	0,34	57,58	0,99
HSL/DDS-2UN(EX)	69,61	0,81	1,17	76,38	0,98

Fonte: Autoria própria (2025)

O modelo cinético de Korsmeyer-Peppas foi o que melhor se ajustou aos dados de todos os híbridos de adsorção e isso se deve ao fato dele descrever os mecanismos de liberação por meio da desorção e difusão da 2-UN com mais abrangência. Além disso, para todos os materiais, principalmente o adsorvente em excesso, foram observados picos característicos de fenômenos de desorção e adsorção superficial (Figura 26) o que pode descrever a imprecisão do ajuste dos dados da amostra pelo modelo de Higuchi (Paul, 2011).

6 CONCLUSÃO

Conforme os objetivos, este estudo desenvolveu e caracterizou matrizes lamelares de zinco intercaladas com DDS e adsolubilizadas com 2-UN, além de analisar a cinética de liberação do feromônio.

As análises por DRX confirmaram a intercalação do DDS na matriz lamelar, criando um precursor para a adsolubilização da 2-UN. A eficiência das sínteses foi apresentada, exceto no caso do HSL/DDS-2UN(EX), que apresentou contração da matriz lamelar. O FTIR comprovou a adsolubilização pela presença da banda carbonílica (C=O), bem como preservação do feromônio para o HSL/DDS-2UN(2019).

Estudos térmicos da TGA/DSC demonstraram eventos de perda de água, degradação do surfactante e colapso da matriz HSL. O tempo de liberação do feromônio aumentou 25 vezes, sendo descrito pelos modelos de Korsmeyer-Peppas e Higuchi representando o mecanismo de difusão de Fick em HSL/DDS-2UN e HSL/DDS-2UN(2019) e Super-Case II não fickiano para o HSL/DDS-2UN(EX). O armazenamento não afetou significativamente o HSL/DDS-2UN(2019) e a 2-UN foi liberado de forma gradual, caracterizando essas matrizes como liberadores lentos. Isso possibilita seu uso no manejo integrado da broca do morangueiro, reduzindo a necessidade de inseticidas tóxicos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNES, E. J.; GONZALES, G. O. Modelos matemáticos e físico-química da difusão. **Caderno de farmácia**. Porto Alegre, RS. Vol. 19, n. 1, p. 9-19, jan./jun. 2003. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/266536>. Acesso em: 04 jan. 2025.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Programa de Análise de Resíduo de Agrotóxico em Alimentos (PARA)**, dados da coleta e análise de alimentos de 2010. Brasília: ANVISA, 2011. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 06 jan. 2024.

ANVISA; UFPR. 2º Seminário de Mercado de Agrotóxico e Regulação, 2012, Brasília. **Internet[...]**.Brasília: ANVISA; 2012. Disponível em: https://www.abrasco.org.br/dossieagrotoxicos/wpcontent/uploads/2013/10/DossieAbrasco_2015_web.pdf» https://www.abrasco.org.br/dossieagrotoxicos/wp-content/uploads/2013/10/DossieAbrasco_2015_web.pdf. Acesso em: 06 jan. 2024.

ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH. Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ionics**, Paraná, Brasil. v. 178, n. 15-18, p. 1143-1162, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.04.016>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273807001518?casa_token=frVy3mgH6AcAAAAA:m4A3f34gzmvsg09c6cBwf4iwrV_YUZos6L47IFWG1KnX2ow_csnxpGTVhvvokKPRsZZN6hk. Acesso em: 04 jan. 2025.

BAKTHAVATSALAM, N. Chapter 19 - Semiochemicals. **Ecofriendly Pest Management for Food Security**. San Diego: Academic Press. p. 563–611. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803265-7.00019-1>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128032657000191>. Acesso em: 04 jan. 2025

BATISTA, D. P. C. **Co-encapsulação bioativo/feromônio em nanocompósito polímero/silicato lamelar**. Guia para a identificação e monitoramento de pragas e seus inimigos naturais em morangueiro. 2019. Tese (Doutorado em Materiais) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Materiais, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

BERNARDI, D. *et al.* **Guia para a identificação e monitoramento de pragas e seus inimigos naturais em morangueiro**. 1. ed. Brasília: Embrapa, 2015.

BOTTON, M. *et al.* **Biologia, monitoramento e controle de *Lobiopa insularis* (Castelnau, 1840)(Coleoptera: Nitidulidae) na cultura do morangueiro no Rio Grande do Sul**. 1. ed. Rio Grande do Sul: Embrapa, 2014.

BRASIL. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, [...]. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm, Acesso em: 06 jan. 2024.

BRASIL. [(Constituição (1988)]. **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988**. Brasília, DF: Presidência da República. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccv03/Constituicao/Constituicao.htm>. Acesso em: 30 jan. 2023.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais de Callister**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2020.

CARLINO, S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods. **Solid State Ionics**, v. 98, n. 1-2, p. 73-84, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)006194](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)006194). Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273896006194?casa_token=TtRiVBoVWcAAAAA:BkWxRbB5YO7EultlFnMGgE5fEwUs_qBvCCbGg9nSdU3LPBrAVBrco5S7R1IHm0_fRjK2MHye. Acesso em: 06 jan. 2025.

CARVALHO, A. N. D. *et al.* **Carboxilatos de cobre II, zinco II, manganês II e lantânio III como adsorventes do semioquímico undecan-2-ona**. 2021. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, MG, 2021. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/jspui/handle/123456789/2456>. Acesso em: 06 jan. 2025.

CASSAL, V.B. *et al.* Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S. l.], v. 1, pág. 437–445, 2014. DOI: 10.5902/2236117012498. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/view/12498>. Acesso em: 6 fev. 2025.

CHAARA, D. *et al.* Organo/layered double hydroxide nanohybrids used to remove non ionic pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p.350-359, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.034>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389411011344?casa_token=gv3-aWK5MZMAAAA:5JA-agA4IEloUTvjH1YS1LhWjiucdyOsA3gdzhZHgw87OkqdCzoNz-1BJDPgFi71uWj4Go4Q Acesso em: 3 jan. 2025.

CHEN, H. *et al.* Synthesis of mesoporous silica post-loaded by methyl eugenol as an environment-friendly slow-release bio pesticide. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 6108, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63015-6>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-63015-6>. Acesso em: 02 jan.2025

CLARIVA. PN®. **Syngenta Proteção de Cultivos Ltda.** – Rua Doutor Rubens Gomes Bueno, 691 – Torre Sigma, CEP: 04730-000, São Paulo/SP, Brasil, Fone: (11) 5643-2322, CNPJ: 60.744.463/0001-90 – Cadastro na SAA/CDA/SP sob nº 001. Disponível em: <https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-11/clarivapn1120.pdf>. Acesso em: 12 out. 2023

COSTA, P; LOBO, J. M. S. Modeling and comparison of dissolution profiles. **European journal of pharmaceutical sciences**, Portugal, v. 13, n. 2, p. 123-133, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0928-0987\(01\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0928-0987(01)00095-1). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928098701000951?>

casa_token=Udh2ghNSMxEAAAAA:pJZeln8e1YA0l8M_ZVMKA6C79ZeQtYp4FExA
URXOgJr0YtgqEqWcjBWF4vA9ZvHQXGQe-Mha#BIB52. Acesso em: 04 jan. 2025.

CUNHA, V. R. R. *et al.* Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico.

Química Nova, v. 33, p. 159–171, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100029>. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/7CBRqfJpVBwQ7pCkFTTv4gm/?lang=pt>. Acesso em: 06 jan. 2025.

CURSINO, A. C. T. *et al.* Layered double hydroxides intercalated with anionic surfactants/benzophenone as potential materials for sunscreens. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 397, p. 88–95, 1 maio 2013. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.01.059>. Disponível em: <https://www.science-direct.com/science/article/pii/S0021979713000994>. Acesso em: 06 jan. 2025.

CURSINO, A. C. T., *et al.*; Rare earth and zinc layered hydroxide salts intercalated with the 2-aminobenzoate anion as organic luminescent sensitizer. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 336–342, 2015. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.055>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002554081500313X?casa_token=9kObCV61eKEAAAAA:dAHo8g2CcMf77X3ToYMuq0jcvrOviG4sf4FfVmVnTpWvzgT_QCxCScNC9DSJyr_F0J85ppOdb. Acesso em: 06 jan. 2025.

CURSINO, A. C. T., *et al.*; Suplementos alimentares multifuncionais à base de sais de hidróxido de zinco em camadas intercalados com ânions vitamínicos e adsolubilizados com vanilina. **Revista de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 58, n. 10, pág. 3963-3971, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04859-8>. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/34471320/>. Acesso em: 06 jan. 2025.

CURSINO, A. **Compostos lamelares intercalados com surfactantes e adsolubilizados com moléculas orgânicas neutras possuindo função de protetor solar**. 2014. Dissertação (Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2017. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/xmlui/handle/1884/38007?s-how=full>. Acesso em: 03 jan. 2025.

DIAS, S. C. **Potencial de nematoides entomopatogênicos no controle de *Drosophila suzukii* e compatibilidade com inseticidas**. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de PósGraduação em Entomologia. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020. Disponível em:

<https://repositorio.ufpel.edu.br/handle/prefix/7003>. Acesso em: 6 fev. 2025

DEL HOYO, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. **Applied Clay Science**, Clays and Health. v. 36, n. 1, p. 103–121, 1 abr. 2007. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.06.010>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131706001438?casa_token=XYdX2vpUaYQAAAAA:l_gJd76sXBMWijZj1V9Pp21RoIM19rSmAjVXNENzwWX3UvhtY8TLdqsLoj_G7uhG5oCUekTz. Acesso em: 02 fev. 2024.

DOMAŃSKA, U.; PADUSZYŃSKI, K.; NISZCZOTA, Ż. K. Solubility of fragrance raw materials in water: Experimental study, correlations, and Mod. UNIFAC (Do) predictions. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 1, p. 28-33, 2011. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.07.013>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961410002417?casa_token=V4keCb9s7aoAAAAA:hFUc8IJh0HGwSCajy4w1t0Xcm1oiVOIIVDZ6i9EWvmX6oLfHJDEFc8LMtuoM45bdyk2u5fh. Acesso em 3 jan. 2025.

DORZENONI, R. R. *et al.* Outbreaks of *Lobiopa insularis* (Laporte, 1840) (Coleoptera: Nitidulidae, Nitidulinae) in the state of Espírito Santo, **Brazil. Revista Científica Intellecto**, v. 4, n. 2, 2019. [S. l.], v. 4, n. 2. Disponível em: <https://revista.grupofaveni.com.br/index.php/revista-intellecto/article/view/149>. Acesso em: 7 fev. 2025.

EINSTEIN, A. Disponível em: <<https://www.pensador.com/frase/NTIzNjU1/>>. Acesso em: 26 nov. 2023.

FARÍAS, T. *et al.* Adsolubilization of drugs onto natural clinoptilolite modified by adsorption of cationic surfactants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 76, n. 2, p. 421–426, 1 abr. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.11.018>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776509006006?casa_token=jaOqE_oB5lcAAAAA:fs2kDedS36Mebi2y3PECAGykNGJ6tLS5rAU5rAELtH4BRAq9I2SWTjIV4WyeNcOrDKVAmGs1. Acesso em: 06 jan. 2025.

FILHO, M.B.; MELO, M. N. T. Alimentação, agrotóxicos e saúde. **Revista Brasileira de Saúde Materno Infantil**, v. 12, n. 2, p. 113–119, abr. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1519-38292012000200001>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbsmi/a/NjxmXT3bHM8LmbRnQnt5sGS/>. Acesso em: 02 set. 2024.

FINCHEIRA, P. *et al.* Formulation of a controlled-release carrier for 2-ketones based on solid lipid nanoparticles to increase seedling growth in *Lactuca sativa* and *Solanum lycopersicum*. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, Chile, v. 21, p. 3002-3015, fev./ago. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42729-021-00585-y>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42729-021-00585-y>. Acesso em: 04 jan. 2025.

FREIRES, S. T. S. **Utilização de inseticidas naturais na agricultura: uma revisão**. TCC (Bacharelado em Agronomia) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano, Campus Petrolina Zona Rural, Petrolina, PE, 36 f., 2022. Disponível em: <https://releia.ifsertao-pe.edu.br/jspui/handle/123456789/854>. Acesso em: 02 jan. 2024

GIUSTOLIN, T. A.; VENDRAMIM, J. D.; BAPTISTA, G. C. D. Extração e teores de 2-tridecanona e 2-undecanona em genótipos de tomateiro. **Anais da Sociedade Entomológica do Brasil**, v. 26, n. 1, p. 55–60, abr. 1997. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0301-80591997000100007>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/aseb/a/CPHNdGdnSgcPn8RkGyhVRMj/?lang=pt>. Acesso em: 04 jan. 2025.

GONÇALVES, J. B.; CESTARIZYCHAR, B. Utilização de agrotóxicos, consumo de alimentos com os agroquímicos e seus efeitos sobre o sistema endócrino. **Revista de Saúde**, v. 14, n. 2, 2019. Disponível em: <https://www3.sp.senac.br/hotsites/blogs/InterfacEHS/wp-content/uploads/2019/12/06-1.pdf>. Acesso em: 04 jan. 2025.

GUIMARAES, J. A.; MOURA, A. P. DE; PINHEIRO, J. B. **Grade de agrotóxicos registrados para o manejo fitossanitário em hortaliças folhosas, inflorescências e condimentares no Brasil**. Brasília: Embrapa. 2019.

IBAMA. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. [s.l.]: Ibama. 2024. *Página da web*. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobre-osrelatorios>. Acesso em: 13 out. 2023

IDEC. **Idec aponta lacunas nos resultados do relatório da Anvisa sobre resíduos de agrotóxicos em alimentos**. [s.l.]. Idec. 2025. *Página da web*. Disponível em: <https://idec.org.br/noticia/idec-aponta-lacunas-nos-resultados-do-relatorio-da-anvisa-sobre-residuos-de-agrotoxicos-em>. Acesso em: 20 fev. 2025

INTERFINA. **Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos**. **Nome do produto: MOLUSCICIDA LETALREX**. Fabricante: INTERFINA AGROQUÍMICA LTDA EPP. Endereço: Rua Domiciano Leite de Assis, 323 Dist. Industrial - Jardinópolis-SP. E-mail: contato@interfina.com.br. Fone/Fax: (16) 3663-2221 / 3663-2220. Site: www.interfina.com.br. Disponível em: <https://cdn.awsli.com.br/926/926041/arquivos/FISPQ_LETALREX.pdf>. Acesso em: 13 out. 2023

JAERGER, S. *et al.* Zinc layered hydroxide salts: intercalation and incorporation into low-density polyethylene. **Polímeros**, Paraná, v. 24, p. 673–682, dez. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1733>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/8gygV35rqjX4LwgRYY5yBGK/?lang=en>. Acesso em: 3 jan. 2025.

KARAM, D. *et al.* **Agrotóxicos**. Minas Gerais: Embrapa. 2015.

KARLSON, P.; LÜSCHER, M. ‘Pheromones’: a New Term for a Class of Biologically Active Substances. **Nature**, v. 183, n. 4653, p. 55–56, 959. DOI: <https://doi.org/10.1038/183055a0>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/183055a0#citeas>. Acesso em: 04 jan. 2025.

KHAN, S. B. *et al.* Nanohybrid based on antibiotic encapsulated layered double hydroxide as a drug delivery system. **Applied biochemistry and biotechnology**, Nova York, EUA. v. 175, p. 1412-1428, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12010-014-1211-9>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12010-014-1211-9>. Acesso em: 04 jan. 2025

KORSMEYER, R. W.; PEPPAS, N. A. Effect of the morphology of hydrophilic polymeric matrices on the diffusion and release of water soluble drugs. **Journal of membrane Science**, Indiana, EUA. v. 9, n. 3, p. 211-227, 1981. DOI: [https://doi.org/10.1016/S03767388\(00\)80265-3](https://doi.org/10.1016/S03767388(00)80265-3). Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738800802653>. Acesso em: 06 fev. 2025.

KRYSZEWSKI, M. Nanointercalates - novel class of materials with promising properties. **Synthetic Metals**, v. 109, n. 1, p. 47–54, 1 mar. 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00197-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00197-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677999001976?via%3DiHub>. Acesso em: 04 jan. 2025.

KULKARNI, Y.; SHIVARKAR, A. **Insecticides Market Size, Share, and Trends 2025 to 2034**. [s.l]: Precedence Research, 2024. *Página da Web*. Disponível em: <https://www.precedenceresearch.com/insecticides-market>. Acesso em: 04 jan. 2025

LAHIRI, S. *et al.* Arthropod pest management in strawberry. **Insects**, v. 13, n. 5, p. 475, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/insects13050475>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4450/13/5/475>. Acesso em: 12 mai. 2024

LEE, J. W.; CHOI, W. C.; KIM, J.. Size-controlled layered zinc hydroxide intercalated with dodecyl sulfate: effect of alcohol type on dodecyl sulfate template. **CrystEngComm**, República da Coreia. v. 12, n. 10, p. 3249-3254, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1039/C002296A>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/ce/c002296a>. Acesso em: 04 jan. 2025.

LERF, A. Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2, p. 553–563, 1 mar. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.09.026>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369703004451?casa_token=Rqcm00FLWUgAAAAA:Sj5V-C_dKOoPOy4F8qb2MEfu2ANitHXbD9ZyNrTk70rXF684Yc92eh-MSM0FfAkdn1IUNHhT. Acesso em: 04 jan. 2025.

MADJIN, H. M. *et al.* Synthesis and characterisation of zinc hydroxides nitrates–sodium dodecyl sulphate fluazinam nano hosts for release properties. **Journal of Porous Materials**, Perak, Malaysia v. 27, p. 1467-1479, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00925-w>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10934-020-00925-w#citeas>. Acesso em: 04 jan. 2025.

MARANGONI, R.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. New multifunctional materials obtained by the intercalation of anionic dyes into layered zinc hydroxide nitrate followed by dispersion into poly (vinyl alcohol) (PVA). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 2, p. 303–309, 15 fev. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.10.081>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979708014392?casa_token=8cdMcLrdRgEAAAAA:w_QK-BcFUqDXwxw4v8RUV-hi6HZAcxt-l3KfHn3Ly0w97PC498-sVjzBAyOCM5IDmYzj6vyH. Acesso em: 01 abr. 2024.

MEHL, H. *et al.* Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, p. 1639–1645, 2014. DOI: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140252>. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140252>. Acesso em: 01 abr. 2024.

MENESES, A. T. *et al.* Estudo de liberação do Rincoforol adsorvido em carvão ativado do endocarpo do coco de dendê. **Diversitas Journal**, v. 6, n. 2, p. 2421-2436, 2021. DOI: 10.17648/diversitas-journal-v6i2-1686. Disponível em: https://www.diversitasjournal.com.br/diversitas_journal/article/view/1686. Acesso em: 7 fev. 2025.

MELO, A. C. PL 6299/2002: **Uma análise sobre o prisma constitucional, ambiental e alimentar da flexibilização do uso de agrotóxicos no Brasil**. 2023. Monografia de TCC - Faculdade de Ciências Jurídicas e Sociais, Centro Universitário de Brasília – UniCEUB, Brasília, 2023. Disponível em: <https://repositorio.uniceub.br/jspui/handle/prefix/16640>. Acesso em: 14 jul. 2024.

MOLITERNO, A. A.C. *et al.* The male produced aggregation pheromone of a strawberry sap beetle, *Lobiopa insularis* (Coleoptera: Nitidulidae). **Journal of chemical ecology**, v. 43, p. 550-556, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10886-017-0851-y>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10886-017-0851-y>. Acesso em: 09 nov. 2024.

MONTEIRO, I. V. F. *et al.* Prospecção tecnológica de matrizes de liberação controlada contendo feromônios. **Humanidades & Inovação**, v. 9, n. 13, p. 219–228, 13 set. 2022. Disponível em: <https://revista.unitins.br/index.php/humanidadesinovacao/article/view/1846>. Acesso em: 12 out. 2024.

MUDA, Z. *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous zinc layered hydroxide-isoprocarb nanocomposite. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 23, n. 4, p. 486-493, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.08.012>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610318301078>. Acesso em 3 jan. 2025.

NEWMAN, S. P.; JONES, W. Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 26-40, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8330>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459699983305>. Acesso em: 24 set. 2024.

NGA, P. R. **Argilominerais propriedades e aplicações**. Disponível em: <https://docplayer.com.br/34457204-Argilominerais-propriedades-e-aplicacoes.html>. Acesso em: 16 out. 2023.

NOGUEIRA, D. A. R. *et al.* **Estudo do hidroxinitrato de zinco como adsorvente para o corante alaranjado de metila e aplicação dos resíduos sólidos como agente de reforço em (nano) compósito**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Faculdade de Química, Universidade Estadual do Centro Oeste, Paraná, 2017. Disponível em: <http://tede.unicentro.br:8080/jspui/handle/jspui/1011>. Acesso em: 24 set. 2024.

NORIN, T. Semiochemicals for insect pest management. **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 12, p. 2129–2136, 1 jan. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac200779122129>. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1351/pac200779122129/html>. Acesso em: 25 mar. 2024

OLIVEIRA, A. R. DE. **Biofilmes de acetato de celulose incorporados com laponita e repelentes para o controle de Tuta Absoluta**. 15 fev. 2022. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química, Universidade Federal de Viçosa - Campus Rio Paranaíba, Minas Gerais, 2022. Disponível em: <https://locus.ufv.br/server/api/core/bitstreams/1766d966-9cf2-41e6-a743-bf2f40645b66/content>. Acesso em: 21 fev. 2024.

ONU. As Nações Unidas no Brasil. **Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil. 2016**. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br>>. Acesso em: 12 out. 2023.

PAUL, D. R. Elaborations on the Higuchi model for drug delivery. **International journal of pharmaceutics**, Austin EUA. v. 418, n. 1, p. 13-17, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.10.037>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517310008124?casa_token=j7eOdhtAyDgAAAAA:B6xg3b3aYbZ27gM1s994_XijnQHEJf_1eCizFOF0gaDJuyVgbDEHXW9IHEUC0R4JW_eS3uWj. Acesso em: 06 jan. 2025.

PIROVANI, V. *et al.* Manejo de Pragas para Cultura do Morangueiro: Sem Resíduo de Agrotóxicos. **Research Gate**. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.3987.7364>. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/306098039_Manejo_de_Pragas_para_Cultura_do_Morangueiro_Sem_Residuo_de_Agrotoxicos. Acesso em: 06 mai. 2024.

PUBCHEM. **2-Undecanone**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih>>. Acesso em: 02 fev. 2024.

RIBEIRO, C. *et al.* **Anais do ix workshop de nanotecnologia aplicada ao agronegócio**. 2017. 1. ed. São Paulo: Embrapa. 2017.

RIBEIRO, D. S.; PEREIRA, T. DA S. O AGROTÓXICO NOSSO DE CADA DIA. **VITTALLE - Revista de Ciências da Saúde**, v. 28, p. 14–26, 23 dez. 2016. [S. l.], v. 28, n. 1, p. 14–26, 2016. Disponível em: <https://periodicos.furg.br/vittalle/article/view/6187>. Acesso em: 7 fev. 2025.

ROZITA A. *et al.* Synthesis, Characterization and Phytotoxicity Assessment of Intercalated Insect Pheromone, Lignoceric Acid-Zinc Layered Hydroxide Nanohybrid. **Journal of Environmental Science and Engineering B**, v. 12, n. 2, 28 abr. 2023. DOI: doi:10.17265/2162-5263/2023.02.003. Disponível em: <https://www.davidpublisher.com/Public/uploads/Contribute/646301b102716.pdf>. Acesso em: 06 fev. 2025.

SANGOSSE. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico RATICIDA GRANULADO**. Fabricante: DE SANGOSSE AGROQUÍMICA Ltda. Endereço: Avenida Ricardo Eik Mendes Borges, nº 5800 - Zona Industrial, CEP 86200-000 - Iporã-PR CNPJ 72.097.017/0001-10. Telefone: (43)3178-1900. Disponível em: <https://desangosse.com.br/site/views/data/produtos/arquivos/fpq1553088090Raticida%20Granulado_FISPQ_Rev.00.pdf>. Acesso em: 12 out. 2023.

SANTOS, J. C. G. DOS. **Desenvolvimento de sistema liberador para semioquímicos das moscas-das-frutas *Ceratitis capitata* e *Anastrepha fraterculus* (Diptera: Tephritidae)**. 23 mar. 2022. Disponível em: <http://www.repositorio.ufal.br/jspui/handle/123456789/9096>. Acesso em: 06 jan. 2025.

SILVA, E. H. C. *et al.* New insights about the intercalation of 5-Fluorouracil into 2D Mg–Al layered double hydroxide nanosheets: A theoretical and experimental investigation. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, Maranhão, Brasil. v. 81, p. 104294, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.104294>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1773224723001466?casa_token=O4bY3mHh7HoAAAAA:M2i0F8LszoBC-EMTGqDeuzhcNSmQQJ4e27pF4_FmYsHutoP-Lfi3rQDH_St0ZwuYGnWeyBry. Acesso em: 06 jan. 2025.

SILVA, M. S. A importância da comunicação química para os insetos. **Revista Ambientale**. v. 2, 2010. [S. l.], v. 2, n. 2, p. 124–136, 2010. Disponível em: <https://periodicosuneal.emnuvens.com.br/ambientale/article/view/27>. Acesso em: 7 fev. 2025.

SINDAG. **Uso de defensivos é intensificado no Brasil**. 2005. Disponível em: http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2278. Acesso em: 13 out. 2023.

TAGHIKHANI, A. *et al.* Facile preparation of a pH-sensitive biocompatible nanocarrier based on magnetic layered double hydroxides/Cu MOFs-chitosan crosslinked κ -carrageenan for controlled doxorubicin delivery to breast cancer cells. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Tabriz, Irã. v. 243, p. 114122, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2024.114122>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776524003813?casa_token=3QrWnH6fO0kAAAAA:GEokE0oQNr2vk9PmwecY1ccndJVs0WI-NefS1XQ5XO1xhVqKOG351ThqNY9ya881Z3P3KzHH. Acesso em: 7 fev. 2025.

TAVARES, S. R.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A. study of the intercalation of layered double hydroxides and layered hydroxide salts with dodecylsulfate and dodecylbenzene sulfonate: Exfoliation and hydration properties. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 107–114, 1 jul. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.018>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913171730128X?casa_token=-CiMRUTVu-cAAAAA:guqoEzzkKwjYWEzxlrh_voiFnaCiMgqckIPPLwO4zbZ2VFc1HKL68nzkvOEtgjC0RdBz7Hal. Acesso em: 06 jan. 2025

TILLEY, R. J. D.; ANDRADE, F. R. D. **Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2014.

VIANA, A. C. **Matrizes para liberação controlada do feromônio de agregação rincoforol**. 2018. 133f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia – RENORBIO, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA. Disponível em: <https://repositorio.ufba.br/handle/ri/25930>. Acesso em: 12 jul. 2024.

WERCKMEISTER, A. P. B. **Toxicidade dos aleloquímicos 2-tridecanona e 2-undecanona, presentes em *Lycopersicon* spp., sobre *Helicoverpa zea***

(Boddie,1850) (Lep. Noctuidae). 1994. Dissertação (Mestrado em Entomologia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, University of São Paulo, Piracicaba, 1994. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11146/tde-20220207-192549/en.php>. Acesso em: 2025-02-07.

WHANG, H. S.; TONELLI, A.. Release characteristics of the non-toxic insect repellent 2-undecanone from its crystalline inclusion compound with α -cyclodextrin. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 62, p. 127-134, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10847-008-9447-z>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10847-008-9447-z>. Acesso em: 04 jan. 2025.

WHO. **Preventing suicide: a global imperative.** Genebra: World Health Organization, 2014. Disponível em: <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/131056/?sequence=1>. Acesso em: 17 nov. 2024.

WHO. **Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture.** Genebra: World Health Organization, 1990. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/39772/1/9241561394.pdf>>. Acesso em: 29 nov. 2024.

WHO. **Prevención del suicidio mediante la eliminación progresiva de los plaguicidas altamente peligroso.** Genebra: World Health Organization, 2024. Disponível em: https://cdn.who.int/media/docs/default-source/mental-health/suicide/spanish_who-2024_07_30-suicide_preventing_pesticides-web.pdf?sfvrsn=f93c03e2_3. Acesso em: 29 nov. 2024.

WYPYCH, F. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications.** Elsevier, 2004.

WYPYCH, F.; ARIZAGA, G.G.C., GARDOLINSKI, J.E.F.C.; Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, 283, 130-138, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.125>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704008380?casa_token=URPmrtLF-9QAAAAA:zjZEheA2RWrTilqhRmaGyHyUnawDWYojaNAc8WPzbzGHqdZN6JsPr-O7JtPgfUJDI0FJTvcg. Acesso em: 17 jan. 2024.

ZARBIN, P. H. G.; RODRIGUES, M. A. C. M.; LIMA, E. R. Feromônios de insetos: tecnologia e desafios para uma agricultura competitiva no Brasil. **Química Nova**, v. 32, p. 722–731, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300016>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/BNfcLDYbZYBF3Vt48zQR5Qw/>. Acesso em: 12 set. 2024.

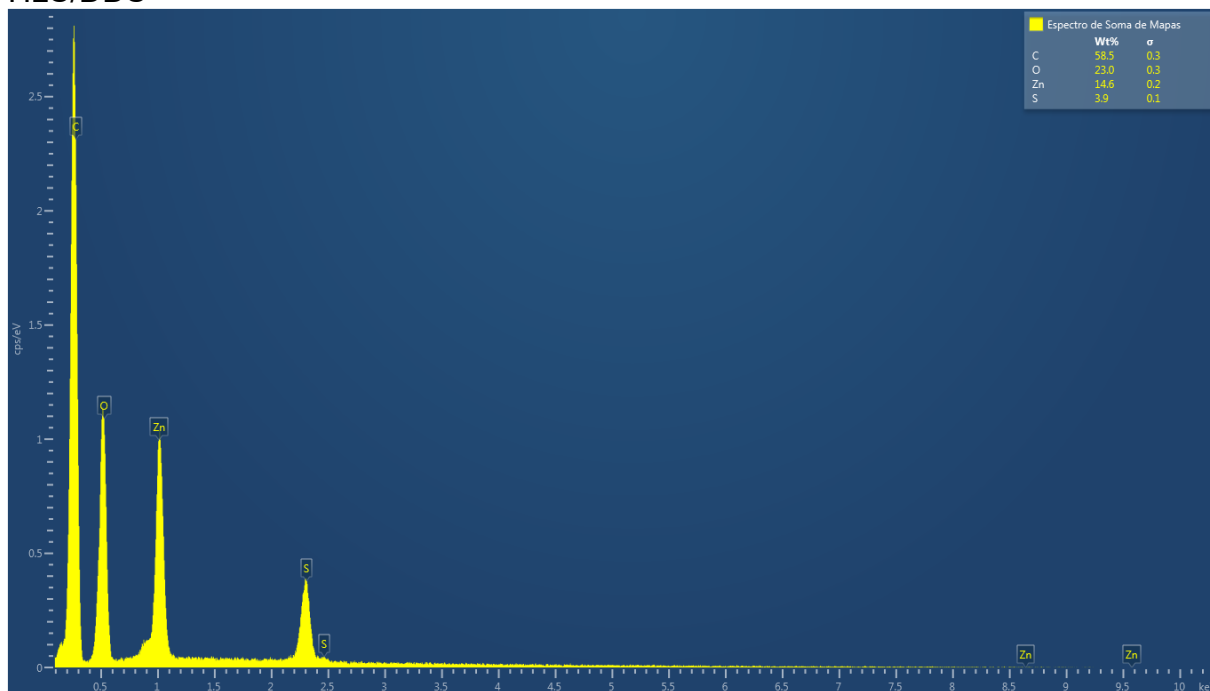
ZHANG, H; WEN, X; WANG, Y. Synthesis and characterization of sulfate and dodecylbenzenesulfonate intercalated zinc–iron layered double hydroxides by one-step coprecipitation route. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 5, p. 1636-1647, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.03.016>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002245960700117X?casa_token=tVVtJtJX3poAAAAA:Wi63bDBPM58sknVy6ltwYQnxWx0IzqhETL1Do1Eed-zznnG-kaJgVxSZ_IDd-PHfLDavfLoS>. Acesso em: 7 fev. 2025.

ZHANG, T. *et al.* Hyperbranched poly (ester) s for delivery of small molecule therapeutics. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 8, p. 2352–2363, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.4347>. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pat.4347?casa_token=KlxClodoSOgAAAA%3AfuWKbepXCHXW0KHvpeL4VeoGuNP9IduiglXslvQI-9GcKNpXkJQsZcSNPyvRMEw0iNM1ksKY29ym. Acesso em: 06 fev. 2025.

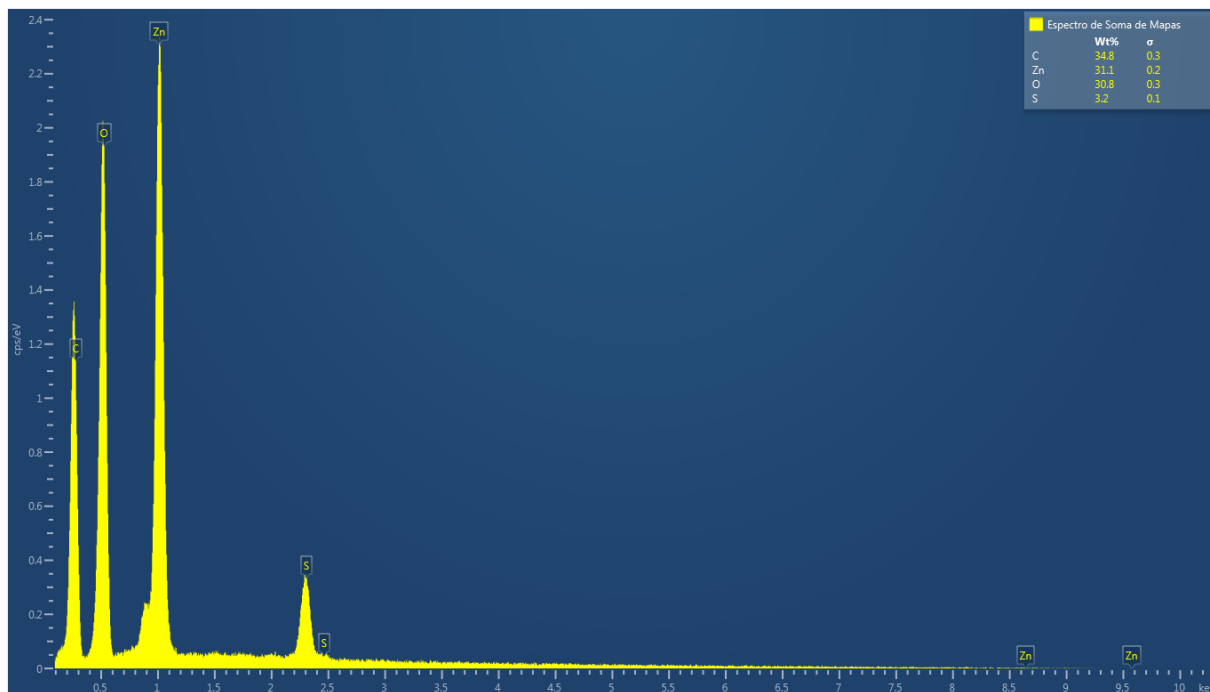
ZHAO, H., NAGY, K. Dodecyl sulfate-hydroxalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. **Journal of colloid and interface science**. v. 74. p. 613-24, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.055>. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704003066?casa_token=RyGJxlzRIQAAAAA:t3WEmD76h-AI42IW5o_dsg-BCL1xwOIL4tR2oeT31Tp2m3ZEgZx9br246I4I6ZNTfaGUu82c. Acesso em: 02 jan. 2025.

**APÊNDICE A – ESPECTROS DE RAIOS X POR ENERGIA DISPESIVA COM
SOMA DE MAPAS ELEMENTARES**

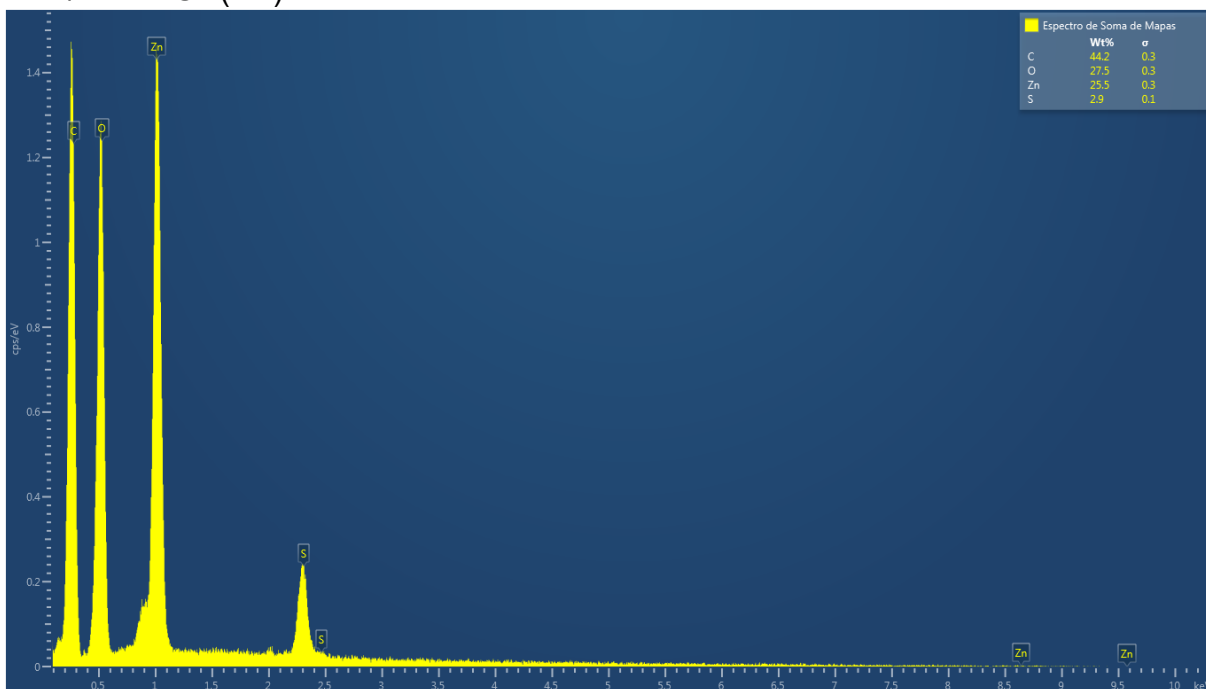
HLS/DDS



HSL/DDS-2UN



HSL/DDS-2UN(EX)



HSL/DDS-2UN

